

Gerhard Kabaker

DAMPFDRUCK UND ADSORPTION

**UNTERSUCHUNGEN MIT DEM
FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR**

Frankfurt am Main 1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551901_0069

DAMPFDRUCK UND ADSORPTION

- UNTERSUCHUNGEN MIT DEM FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR -

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Gerhard Kabaker
aus Berlin

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main unter dem
Dekanat von Professor Dr. H. Lehmann



1. Gutachter: Professor Dr. I. Halasz

2. Gutachter: Professor Dr. H. Dänzer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1965

Meinen Eltern gewidmet

I N H A L T

=====

I. <u>Einleitung</u>	5
1. Ziel der Arbeit	5
2. Begründung des Themas	5
3. Blockbild der Meßanordnung	8
II. <u>Dampfdruckmeßanordnung</u>	9
1. Flammenionisationsdetektor	9
a) Allgemeine Angaben	9
b) Zur Konstruktion	12
2. Gasfluß	14
3. Elektrische Schaltung	17
III. <u>Dampfdruckmessungen</u>	19
1. Response des Flammenionisationsdetektors	19
2. Grundstromuntersuchungen	20
3. Dampfdruck-Meßbereichsgrenzen	21
4. Chemikalien für die Messungen	23
5. Meßergebnisse	24
IV. <u>Dampfdruck über adsorbierten Schichten</u>	30
1. Aufbringungsmöglichkeiten der Substanz	30
a) Lösung	30
b) Direkte Einbringung	32
c) Mitführungsmethode	33
α) Prinzip dieser Methode	33
β) Bestimmung der aufgetragenen Menge	35
2. Meßanordnung bei der Mitführungsmethode	37
a) Allgemeine Angaben	37
b) Konstruktive Details	40
c) Die elektrische Anlage	43
3. Meßergebnisse der Mitführungsmethode	43
4. Gravimetrische Sorptionsuntersuchungen	45
a) Isobaren von n-Undecan	45
b) Stickstoffadsorption (BET)	49

V. <u>Auswertung der experimentellen Ergebnisse</u> . . .	51
1. Unmittelbare Folgerungen aus den Isosteren	51
2. Monoschicht und spezifische Oberfläche . .	59
a) Spezifische Oberfläche des Trägermaterials	59
b) Abschätzung der Korngröße	62
c) Bestimmung der Monoschicht vom Adsorbat	64
d) Platzbedarf des n-Undecan Moleküls . .	64
3. Differentielle Adsorptionswärme	66
VI. <u>Adsorptionswärme und BET-Theorie</u>	69
VII. <u>Zur Theorie der Adsorption</u>	75
VIII. <u>A u s b l i c k</u>	81
1. Dampfdruckmessungen	81
2. Absoluteichung	81
3. Adsorptionsuntersuchungen	82
a) Gleichgewichte	82
b) Dynamische Prozesse	83
IX. <u>Zusammenfassung</u>	84
X. <u>A n h a n g</u>	85
Häufig verwendete Symbole	85
Tabelle II	86
Literaturverzeichnis	88
Lebenslauf	96

[Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf
das Literaturverzeichnis]

I. Einleitung

1. Ziel der Arbeit

Diese Arbeit ging von folgenden Überlegungen aus:

- a) Der Flammenionisationsdetektor dient in der Gaschromatographie zur Anzeige der Massengeschwindigkeit von Probe-substanz in einem Trägergas. Es müßte also möglich sein, diesen Detektor zur kontinuierlichen Dampfdruckmessung^{x)} einzusetzen.
- b) Bedingt durch die hohe Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors, kann der Verbrauch an Meßsub-stanz^{xx)} sehr gering gehalten werden. Es müßte also möglich sein, eine kontinuierliche Flammenionisations-detektor-Dampfdruckmeßanordnung zur Bestimmung von Dampfdrücken über adsorbierten Schichten einzusetzen.

2. Begründung des Themas

Die Messung von Dampfdrücken leicht kondensierbarer Gase unter 1 Torr bereitet im allgemeinen nennenswerte Schwierigkeiten. Die bekannten Meßmethoden [2-6], wie z.B. Membran-Manometer, Massenspektrometer oder Effusions-Verfahren [7-11], bedingen einen erheblichen apparativen Aufwand. Spuren von Fremdgasen, z.B. Luft oder Wasserdampf, können - abgesehen von den massenspektrometrischen

- x) Eine diskontinuierliche Dampfdruckmeßanordnung mit gaschromatographischen Bauelementen ist in [1] beschrieben worden; als Detektor diente dabei eine Wärmeleitfähigkeitszelle.

xx) Etwa 10^{-8} Gramm Substanz pro Sekunde.

Methoden und einigen weiteren wenig gebräuchlichen Verfahren [12], wie z.B. das Taupunktverfahren [13,14] - die Messung empfindlich stören.

Bei der hier beschriebenen Anordnung wird der Dampf der zu messenden Substanz in einem inerten Trägergas dem Flammenionisationsdetektor (abgekürzt: FID) zugeführt. Dabei treten die vorstehend skizzierten Schwierigkeiten nicht auf.

Das Meßprinzip ist folgendes: Ein Trägergasstrom wird so über die zu messende Substanz geleitet, daß er vollständig mit dem Dampf der Substanz gesättigt wird (Gleichgewichtseinstellung). Dieses Gas wird einem FID zugeführt. Das vom FID abgegebene elektrische Signal (Ionenstrom) ist in weiten Grenzen proportional der pro Zeiteinheit zugeführten Menge an Kohlenstoff, der in der organischen Substanz als Kohlenwasserstoff gebunden vorliegt. Wird die Volumengeschwindigkeit des Trägergases konstant gehalten, und ist die Qualität der zu messenden Substanz konstant, so kann das Detektorsignal unmittelbar in Partialdruckeinheiten (Torr) angegeben werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit - Kapitel IV und folgende - befaßt sich mit der Dampfdruckmessung über adsorbierten Schichten. Das Meßprinzip ist das gleiche wie bei der Dampf- und Sublimationsdruck^{x)} Anordnung.

Wie in Kapitel IV, 3, gezeigt wird, gestattet die FID-Methode die unmittelbare Messung von Sorptionsisothermen, aus denen sich leicht die isothermen Sorptionsenthalpien berechnen lassen.

Gravimetrische und volumetrische Methoden zum Studium von

x) Bei der Bezeichnung "Dampfdruck" sei hier "Sublimationsdruck" mit eingeschlossen.

Sorptionseffekten liefern - je nach Art der Messung - Isothermen oder Isobaren. Eine hinreichend große Schar dieser Kurven ermöglicht die Konstruktion von korrespondierenden Adsorptionsisosteren. Die Ausgangskurven (Isothermen oder Isobaren) sind mit gewissen Meßfehlern behaftet. Bei der graphischen oder rechnerischen Überführung in Isosteren werden die Meßfehler erheblich "verstärkt", so daß die Genauigkeit der konstruierten Isosteren im allgemeinen unbefriedigend ist. - Der einzige Ausweg war, die isosteren Verdampfungswärmen in ausgezeichnet empfindlichen Präzisionskalorimetern [80c] zu bestimmen.

Die meisten Adsorptionsmeßverfahren [73-81, 83] bestimmen die Sorbatmenge entweder volumetrisch oder gravimetrisch [104]. Einer Erhöhung der Meßgenauigkeit stehen fundamentale Grenzen gegenüber: $\Delta D_{\min}$ sei die kleinste meßbare Sorbatmengenänderung, D sei die Gesamtmenge (Sorbit + Adsorber). Man wird bestrebt sein, den Ausdruck

$$\frac{\Delta D_{\min}}{D} \quad \text{möglichst klein}$$

zu halten. D zu vergrößern, wäre möglich, aber mit zunehmendem Gesamtgewicht D nimmt $\Delta D_{\min}$ aus technischen Gründen ab. Bei volumetrischen Verfahren wird mit wachsendem D insbesondere das nicht erfaßbare Totvolumen vergrößert; bei Waagen nimmt die Empfindlichkeit (wenn auch diskontinuierlich) mit zunehmender Belastung ab.

Bei der FID-Mitführungsmethode, angewandt auf die Bestimmung von Sorbatmengen (vgl. Kap. IV, 1 c), ist $\Delta D_{\min}$ unabhängig von der Adsorbermenge; die relative Genauigkeit ist prinzipiell nicht begrenzt.

3. Blockbild der Meßanordnung

Die Bauelemente der gesamten Meßanordnung - sowohl für die Dampfdruckmessung als auch für die Untersuchungen an adsorbierten Schichten - können rein formal zu Gruppen zusammengefaßt werden:

a) Gasmengenkonstanthaltung

Die Volumengeschwindigkeit der zum Betrieb der Anlage notwendigen Gase muß konstant gehalten werden.

b) Sättigungseinheit

Ein Gasstrom, das Trägergas, muß mit dem Dampf der zu messenden Substanz gesättigt werden. Diese Substanz ist ggf. auf einem Festkörper (Adsorber) aufgebracht oder muß auf diesen in definierter Menge adsorbiert werden.

c) Detektoren

Zwei Flammenionisationsdetektoren dienen zur Messung und Kontrolle des Dampfdruckes.

d) Elektronik

Das vom FID abgegebene elektrische Signal muß verstärkt und registriert werden.

Das wichtigste Bauelement ist der Flammenionisationsdetektor. Aus diesem Grunde sei er zuerst besprochen.

II. Dampfdruckmeßanordnung

1. Flammenionisationsdetektor

a) Allgemeine Angaben

Der FID hat sich in den vergangenen Jahren^{x)} auf dem Gebiet der Gaschromatographie als ein zuverlässig und einfach zu handhabender Detektor erwiesen. Die damit erreichbare Meßgenauigkeit ist recht gut; der relative Fehler kann unter 1 % gehalten werden.

Über das Verhalten des FID liegen bereits zahlreiche Publikationen vor. In neueren Monographien der Gaschromatographie [15-22] - von Ausnahmen abgesehen [16,17] - wird er meist recht kurz mitbehandelt. Der "innere Mechanismus" des FID, d.h. wie Ionen in der Diffusionsflamme entstehen [39,40], die zum äußerlich meßbaren Ionenstrom beitragen, scheint noch nicht voll befriedigend beantwortet zu sein. Recht eingehend haben sich J.C. STERNBERG, W.S. GALLAWAY und D.T.L. JONES [41] mit dieser Frage befaßt. Dagegen ist man über das Betriebsverhalten des Detektors [26-37] gut informiert; insbesondere sei hierzu auf die kürzlich erschienene Arbeit von H. BRUDERECK, W. SCHNEIDER und I. HALÁSZ [38] hingewiesen. - Es seien daher hier nur einige wesentliche Eigenschaften des FID angeführt.

Dem FID werde pro Zeiteinheit t [Sekunden] eine Menge g [Gramm] Substanz (Gas, Dampf, Sublimat) zugeführt. Der Zusammenhang zwischen Ionenstrom I [Ampere] - auch Detektorsignal genannt - und der zugeführten Substanzmenge wird durch die lineare Gleichung beschrieben:

^{x)} Der erste FID ist etwa gleichzeitig von McWILLIAM und DEWAR [23], und NEL und PRETORIUS [24] 1957/58 beschrieben worden.

$$(1) \quad I = r_M \cdot g \cdot t^{-1} .$$

Der Proportionalitätsfaktor r_M hat die Einheit Coulomb pro Gramm; er wird "Response" genannt. Der Response ist bei organischen Dämpfen um mehrere Zehnerpotenzen (etwa 10^5) größer als bei anorganischen Gasen (z.B. Wasserstoff). Wird dem FID nur Wasserstoff und Trägergas (z.B. Stickstoff) zugeführt, so liegt der Ionenstrom - bei üblichen Betriebsbedingungen - in der Größenordnung von 10^{-11} A. Dieser "Grundstrom" kann gegebenenfalls kompensiert oder vernachlässigt werden.

Für Kohlenwasserstoffe liegt der Response in einem Bereich von 20 bis 40 mCoul/Gramm Kohlenstoff. Wie in der bereits zitierten Arbeit von HALÁSZ und Mitarbeitern [38] gezeigt wurde, hängt der Response unter anderem von der Konstruktion des FID ab. Bei geeigneter Geometrie des Detektors ist der Response [41-44], bezogen auf Gramm Kohlenstoff, in weiten Bereichen sowohl für die zugeführte Menge als auch für diverse reine Kohlenwasserstoffe konstant. - Dieser Response wird im folgenden mit "r" bezeichnet.

Mit dem FID sollen Dampfdrücke gemessen werden. Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Ionenstrom ist daher von Interesse.

In dem Trägergas, das dem FID zugeführt wird, herrsche der Partialdruck p_s der zu messenden Substanz. Nach dem idealen Gasgesetz

$$(2) \quad p_s \cdot v = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T$$

g: Masse der Substanz
im Volumen v
v: Volumen bei $T^\circ \text{ K}$
M: Molekulargewicht
der Substanz
T: absolute Temperatur
R: Gaskonstante

das bei den hier zu untersuchenden Fällen mit genügend guter Näherung benutzt werden kann, errechnet sich die mitgeführte Substanzmenge:

$$(2a) \quad g = \frac{M \cdot p_s \cdot v}{R \cdot T} \quad .$$

Führt man das Volumen v an Trägergas in dem der Partialdruck p_s herrscht, dem FID pro Zeiteinheit t zu, so folgt aus Gleichung (2a):

$$(3) \quad g \cdot t^{-1} = \frac{M \cdot p_s \cdot v \cdot t^{-1}}{R \cdot T}$$

für die Massengeschwindigkeit und mit Gleichung (1) für den Ionenstrom

$$(4) \quad I = r_M \cdot \frac{M \cdot p_s \cdot v \cdot t^{-1}}{R \cdot T} \quad .$$

Wie bereits vorstehend angegeben, ist es zweckmäßiger, den Response auf "Gramm Kohlenstoff" zu beziehen. Enthält das Molekül der Substanz n Kohlenstoffatome und ist A_C das Atomgewicht von Kohlenstoff, so ist

$$M_C = n \cdot A_C$$

ein auf Kohlenstoff bezogenes "Molekulargewicht" - oder anders ausgedrückt - Gramm Kohlenstoff pro Mol Substanz. Aus Gleichung (4) folgt mit geänderten M und r

$$(4a) \quad I = r \cdot \frac{M_C \cdot p_s \cdot v \cdot t^{-1}}{R \cdot T} \quad .$$

b) Zur Konstruktion des FID

Abbildung 1 zeigt den Detektor, der für die Messungen benutzt wurde. Die Konzeption dieses Typs stammt von HALASZ und SCHNEIDER [34].

Über der Platin-Düse brennt ein etwa Streichholzkopf großes Wasserstoff-Flämmchen. Die Zuführung des Wasserstoffs (20 Nml/min) erfolgt über die seitliche Bohrung. Der Sauerstoff (etwa 0,5 Liter/min) umspült die Düse konzentrisch. Die Sauerstoffzufuhr dient nicht nur zur Versorgung der Flamme, sondern bewirkt gleichzeitig, daß der entstehende Wasserdampf ohne Kondensation abgeführt wird. Über der Düse ist konzentrisch ein oben offener Zylinder aus Platingaze angebracht. Dieses Netz dient als Gegenelektrode; die Düse ist die andere Elektrode. Das ganze innere System wird von einem massiven Messingblock umschlossen. Der Messingblock trägt außen eine elektrische Heizwicklung. Geregelt mittels eines Kontaktthermometers kann der Detektorblock bis zu 250 °C thermostatiert werden. Das Trägergas (hier mit N₂ bezeichnet) wird durch die untere Bohrung zugeführt.

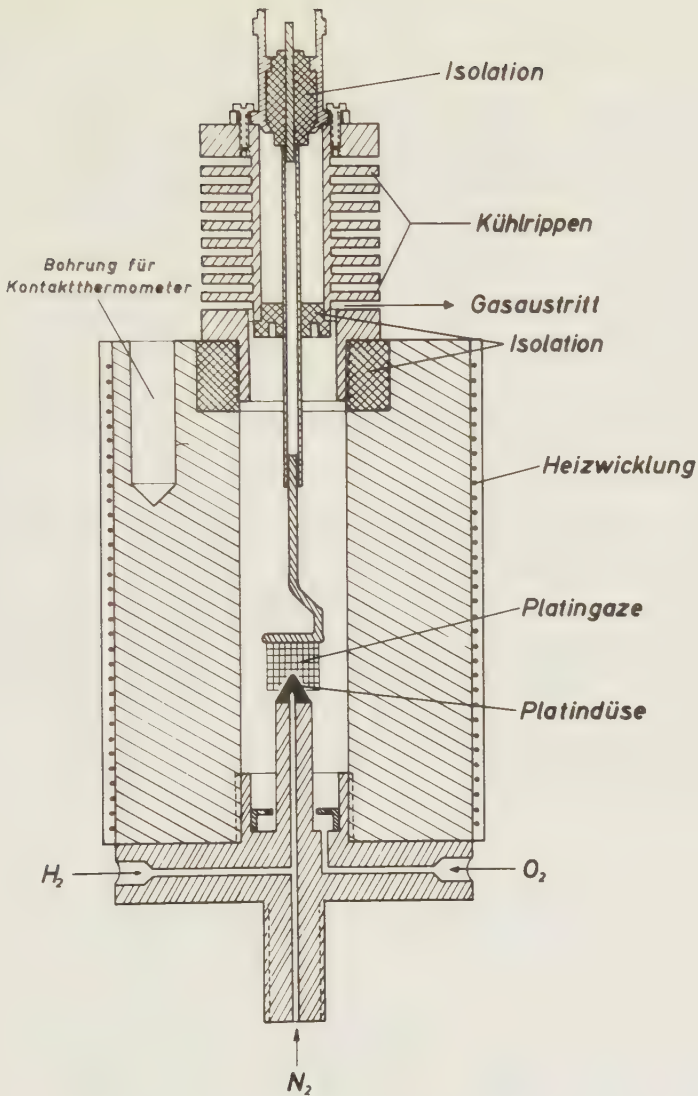


Abbildung 1: Flammenionisationsdetektor.
Diese Konstruktion wurde für die Messungen benutzt.
Maßstab 1:2

2. G a s f l u ß

Als Trägergas wurde Stickstoff benutzt. Wasserstoff zu verwenden, kann bei Dampfdruckmessungen von Aromaten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Schwierigkeiten führen: Beim Diphenyl und Anthracen wurde beobachtet, daß sie bereits bei Zimmertemperatur in Spuren hydrierten.

Die zum Betrieb der Anlage notwendigen Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) werden Druckgasflaschen entnommen (Abb. 2). Diese Stahlflaschen sind mit handelsüblichen Druckminderventilen versehen, die etwa auf 6 atü eingestellt sind.

Wasserstoff und Stickstoff passieren ein Präzisionsreduzierventil^{x)}, das den Druck auf etwa 2 atü herabsetzt. Hinter den Reduzierventilen ist eine Kapillare von 0,25 mm i. Ø und einigen Metern Länge als Drossel geschaltet. Um bei gleichen Vordrücken reproduzierbare Volumengeschwindigkeiten zu erhalten, befinden sich diese Drosseln in einem Wasserthermostaten. Mit Hilfe eines Seifenblasen-Strömungsmessers [48] oder eines anderweitig geeichten Strömungsmessers [47-51], wird die Volumengeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Vordruck gemessen.

Bei der Sauerstoffzuführung ist die Bestimmung der Volumengeschwindigkeit nicht kritisch. Ein Kapillarströmungsmesser, der zuvor mit einer Gasuhr geeicht wurde, gibt die zugeführte Menge pro Zeiteinheit an (0,5 N Liter/min).

Die Substanz, deren Dampfdruck gemessen werden soll, wurde in eine Metallpatrone, 100 mm lang und 30 mm i. Ø, eingebracht. Diese rohrförmige Patrone hat auf beiden Enden Verschraubungen, die die Gasdurchleitung ermöglichen und,

x) Fa. Negretti u. Zambra Ltd., 122 Regent Str.
London W 1

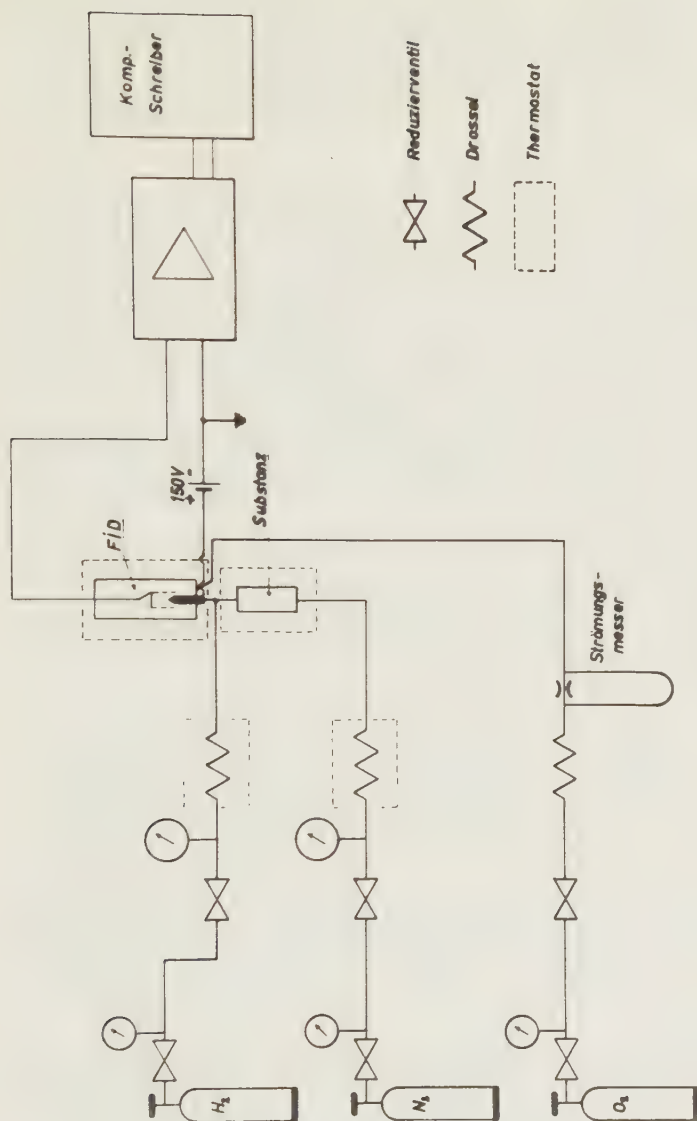


Abbildung 2: Anordnung zur Messung von Dampfdrücken

falls notwendig, mit einer "Staubschutz"-Fritte versehen werden können. Körnige Substanzen werden unmittelbar in die Patrone eingefüllt. Bei flüssigen Testsubstanzen wurde Glaswatte damit benetzt und die so befeuchtete Watte in die Patrone eingebracht.

Diese Substanzpatrone befindet sich in einem Thermostaten. Das Trägergas wird durch die Patrone geleitet; es sättigt sich dabei mit dem Dampf der Substanz. Das so gesättigte Trägergas wird über ein kurzes Stück Kapillarrohr dem Detektor zugeführt. Hierbei war zu beachten, daß dieses Verbindungsröhrchen mindestens die Temperatur der Patrone - oder möglichst noch eine höhere Temperatur - hat, so daß darin keine Kondensation erfolgt. Die Temperaturverteilung längs des Röhrchens soll sich nicht ändern, da sonst durch Sorption an den Rohrwandungen die Messungen beeinflusst werden können.

Der FID ist gleichfalls thermostatisiert. Die Temperatur wurde etwa 50°C über der Patronentemperatur gewählt. Ein Einfluß der Temperatur auf den Response des Detektors wurde im Bereich zwischen 50 und 250°C nicht beobachtet.

Bei der hier beschriebenen Mitführungsmethode [12,53], soll sich in der Substanzpatrone der Gleichgewichtsdruck einstellen, d.h. das Trägergas wird vollständig gesättigt. Um zu überprüfen, ob dies der Fall ist, wurde die Strömungsgeschwindigkeit bei festgehaltener Patronentemperatur variiert. - Die Meßanordnung wurde entsprechend abgeändert. - Trägt man den Detektorstrom (der proportional dem Dampfdruck ist) gegen die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf, so ist im "Gleichgewichtsgebiet" die transportierte Dampfmenge der Volumengeschwindigkeit proportional. Bei weiterer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wird die Dampfmenge im Verhältnis zum Trägergasvolumen immer geringer, bis sie im allgemeinen einem Endwert zustrebt. In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit

von H.K. HOFMEISTER, R.v. HAESELER und O. GLEMSEK [52] hingewiesen. - Bei den für die Messungen benutzten Patronenfüllungen erfolgte vollständige Sättigung im Bereich von 1 bis 100 N ml/min .

3. Die elektrische Schaltung

Das Prinzip der Schaltung ist aus Abbildung 2, Seite 15, zu ersehen. Die Düse einschließlich der Detektorwandung sind elektrisch isoliert montiert. Sie waren stets auf positivem Potential. Die daran angelegte Saugspannung von 150 V wurde einer elektronischen Konstantspannungsquelle, die im Verstärker eingebaut ist, entnommen. Als Verstärker diente ein Schwingkondensator-Elektrometer^{x)}. Wesentlich an dem Verstärker ist, daß er über Wochen reproduzierbare Meßwerte im Bereich von 10^{-12} bis 10^{-6} A liefern sollte. Diesen Anforderungen und der jederzeitigen Kontrolle des Nullpunktes genügte dieser Elektrometerverstärker.

Man ist bei der hier beschriebenen Meßmethode in der Lage, den Verstärker durch entsprechende Dampfdruckmessungen an einer "Eichsubstanz" von Zeit zu Zeit zu überprüfen. Dies erscheint insofern von Bedeutung: Hochohmwiderstände in der Größenordnung von 10^{10} Ohm sollen über längere Zeiträume nicht konstant sein.

An den Ausgang des Verstärkers wurde ein Kompensations-schreiber^{xx)} über eine entsprechende Anpassung

- - - - -
x) Fa. Frieske u. Hoepfner, Erlangen-Bruck,
Typ FH 56

xx) Fa. Leeds a. Northrup, Philadelphia, USA

angeschlossen. Diese Registriereinrichtung war eine erhebliche Hilfe, da die Gleichgewichtseinstellungen der gesamten Meßanordnung bei den untersuchten höheren Kohlenwasserstoffen häufig mehr als 5 Stunden benötigten.

III. Dampfdruckmessungen

1. Response des Flammenionisationsdetektors

Die absolute Eichung eines gaschromatographischen Detektors bereitet Schwierigkeiten, da die definiert zuzuführenden Substanzmengen im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-4} Gramm pro Sekunde liegen. Eine Reihe von Publikationen [29b,45,46] befassen sich daher mit diesem Thema.

Hier wurde folgender Weg beschritten: Als Ausgangssubstanz diente ein "Eichgemisch"^{x)}, das aus 0,39 Vol.-% Propan in Wasserstoff bestand. Dieses Gemisch wurde mit reinem Wasserstoff dynamisch weiter verdünnt; das Mischungsverhältnis wurde mit Strömungsmessern überwacht. Es konnte ein Intervall von 10^{-8} bis $2 \cdot 10^{-6}$ Gramm Kohlenstoff, pro Sekunde dem FID zugeführt, überstrichen werden. In diesem Bereich wurde - entsprechend Gleichung (1), Seite 10 - ein linearer Zusammenhang zwischen Ionenstrom und zugeführter Substanzmenge festgestellt. Kleine Abweichungen von ca. ± 4 % lagen innerhalb der Meßgenauigkeit der Gesamtanordnung.

Aus den Meßergebnissen wurde der Response bestimmt zu

$$r = 39,5 \frac{\text{mCoul}}{\text{g Kohlenstoff}} \cdot$$

Aufgrund anderweitiger Untersuchungen [38,41] kann der mit Propan gewonnene r-Wert mit einem Fehler, der maximal ± 10 % betragen kann, auch auf andere Kohlenwasserstoffe übertragen werden.

x) Fa. Hartmann u. Braun AG, Frankfurt a. M.,
Angegebene Analysengenauigkeit $\pm 0,0040$ Vol.-%, d.h.
die relative Genauigkeit beträgt ± 1 %.

2. Grundstromuntersuchungen

Werden dem FID nur reine Gase zugeführt, d.h. insbesondere das Trägergas ist frei von organischen Dämpfen, so liegt der Ionenstrom, auch Grundstrom genannt, zwischen 0,8 und $2 \cdot 10^{-11}$ A (bei 20 Nml H_2 /min, 5 Nml N_2 /min und 0,5 l O_2 /min). Trotz detaillierter Untersuchungen ist es bisher nicht gelungen, den Grundstrom über Tage oder Stunden so konstant zu halten, daß eine einwandfreie Kompensation möglich war.

Elementare Operationen zur Grundstromreduzierung waren:

- (1) Alle Teile der Anlage, einschließlich der Druckregler, zerlegen und sorgfältig entfetten. Zusätzlich wurden die Teile entweder im Vakuum oder an Luft ausgeheizt.
- (2) Kunststoffschläuche durch Metallrohre ersetzen. Wider Erwarten ist der Einfluß von PVC-Schläuchen zu vernachlässigen, sofern die Schläuche nicht einmal mit kohlenwasserstoffhaltigen Gasen etc. in Berührung kamen.

Normalerweise wurde als Brenngas "Reinst-Wasserstoff"^{x)}, der bei der Alkalichloridelektrolyse gewonnen wird, benutzt. Versuche mit anderen Wasserstoff-Reinheitsgraden (Wasserstoff-Spezial^{x)} und Wasserstoff-Nachgereinigt^{xx)} erbrachten keine Reduzierung des Nullstromes. Die Reinigung des Wasserstoffes mittels Diffusion durch spezielle Palladium/Silber - Röhrchen (Fa. DEGUSSA, Hanau) blieb ohne merklichen Einfluß.

Ein weiterer Vorstoß zielte auf die Reinigung des Sauerstoffs. Dabei konnte gezeigt werden, daß die im Sauerstoff (technische Reinheit) normalerweise vorhandenen Verunreinigungen keinen Einfluß auf den Grundstrom haben.

- - - - -
x) Fa. Knapsack-Griesheim, Frankfurt a.M.

xx) Fa. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen AG, München

Bei Untersuchungen, die mit dem Ultrarotanalysator URAS^{x)} durchgeführt wurden, zeigte sich, daß z.B. die Sauerstoff-Druckgasflaschen mit der Qualität "reinst" fast doppelt so viel Kohlenwasserstoffe enthielten wie die "technischen" Sauerstoff-Flaschen.

Der Stickstoff wurde verschiedenen Nachreinigungsverfahren unterworfen; sie führten gleichfalls zu keiner Senkung des Grundstromes.

Solange es nicht gelingt, den Grundstrom über Stunden oder einen Tag hinreichend konstant zu halten, resultiert die Forderung: der Meßstrom muß um rund eine Zehnerpotenz größer sein als der Grundstrom. Der kleinste für eine langfristige Messung nutzbare Ionenstrom liegt daher bei

$$I_{\min} = 10^{-10} \text{ A}.$$

3. Dampfdruck-Meßbereichsgrenzen

Mit einem Response von rund 40 mCoul/Gramm Kohlenstoff und einem Ionenstrom von $I_{\min} = 10^{-10} \text{ A}$ liefert Gleichung (1), Seite 10,

$$m/t = \frac{I_{\min}}{r} = 2,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Gramm Kohlenstoff}}{\text{Sekunde}}$$

=====

m: Masse Kohlenstoff [Gramm].

Dies ist also die kleinste, dem FID pro Sekunde zugeführte, Kohlenstoffmenge, die noch - ohne den Grundstrom zu - - -

x) Fa. Hartmann u. Braun AG, Frankfurt a. M.- Die Kohlenwasserstoffe wurden in einem Reaktionsrohr, gefüllt mit Katalysator, im Ofen bei 800 - 1000 °C konvertiert und die Kohlendioxyd-Konzentration mit dem URAS gemessen.

berücksichtigen - gemessen werden kann.

In der Literatur [16a,27,28] werden zum Teil erheblich kleinere Substanzmengen als untere Grenze angegeben. Gestattet z.B. die Meßanordnung einen schnellen Wechsel von Meßgas zu substanzfreiem Gas, so kann die Empfindlichkeit bis zu 3 Größenordnungen gesteigert werden.

Der umseitig angegebene m/t -Wert kann mittels Gleichung (3), Seite 11, in den korrespondierenden Dampfdruck umgerechnet werden:

$$(5) \quad p_s = \frac{g \cdot t^{-1} \cdot R \cdot T}{M \cdot v \cdot t^{-1}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M_C \cdot v} .$$

Bei einer maximalmöglichen Trägergasgeschwindigkeit von 10 ml/min erhält man für

$$p_s = \frac{0,27}{M_C} \quad [\text{Torr}].$$

Die untere Meßbereichsgrenze wird bei Substanzen mit einem Molekulargewicht bzw. M_C -Wert um 100 bei

$$p_s \approx 10^{-3} \quad \text{Torr}$$

liegen.

Gleichung (1) ist nur innerhalb eines gewissen Bereiches, dem Linearitätsbereich, gültig. Für große Stromwerte besteht kein linearer Zusammenhang zwischen I und g bzw. m . Die obere Grenze liegt bei $8 \cdot 10^{-7}$ A, das einem $m \cdot t^{-1}$ von $5 \cdot 10^{-5}$ Gramm Kohlenstoff pro Sekunde entspricht. Für Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht um 150 beträgt damit der größte noch meßbare Dampfdruck etwa 40 Torr.

Es bereitet keine prinzipiellen Schwierigkeiten, den

Meßbereich nach oben zu erweitern. Hierzu kann man die mit 10 ml/min angenommene Trägergasgeschwindigkeit auf 1 ml/min reduzieren; der Meßbereich wird dadurch um den Faktor 10 erhöht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Konzentration im Trägergasstrom durch Teilung bis zu mehreren Größenordnungen herunterzusetzen, wie es in der Gaschromatographie [34] gebräuchlich ist.

4. Chemikalien für die Messungen

Es wurde der Dampfdruck von folgenden Substanzen gemessen:

- a) Naphthalin
- b) Anthracen
- c) Diphenyl
- d) n-Undecan

Reinheit der Substanzen

a) Naphthalin

Fa. SCHUCHARD, München: reinst (Aus Alkohol umkrist.). Das Präparat wurde im Vakuum (ca. 50 Torr) umsublimiert, um eventuell noch vorhandene Spuren von Alkohol oder andere leicht flüchtige Verunreinigungen zu beseitigen. Anschließend wurde das Naphthalin in dünne Tafeln geschmolzen und grob zerkleinert in die Meßpatrone eingefüllt.

b) Anthracen

Fa. SCHUCHARD, München: reinst. Das Präparat wurde im Vakuum (Inertgaspartialdruck ca. 10^{-2} Torr) bei 170 °C umsublimiert.

c) Diphenyl

Fa. SCHUCHARD, München: rein.

Das Diphenyl wurde im Vakuum (Inertgaspartialdruck ca. 10^{-2} Torr) bei 80°C umsublimiert. - Der Schmelzpunkt wurde nachgemessen: $70,5^{\circ}\text{C}$ [57].

d) n-Undecan

Fa. MERCK, Darmstadt: Bezugssubstanz für die Gaschromatographie mit Prüfprotokoll; Gehalt: min. 99,5 %.

Aus dem der Packung beigefügten gaschromatographischen Fraktogramm ist zu ersehen, daß der mögliche Anteil an leichtsiedenden Verunreinigungen, die die Dampfdruckmessungen stören könnten, geringer als 0,5 % ist. -

Der Brechungsindex wurde nachgemessen:

$$n_D = 1,4172 \text{ bei } 20^{\circ}\text{C},$$

$$\text{Literaturwert [65a]} \quad n_D = 1,41727$$

5. Meßergebnisse

Die Substanzen wurden - wie in Kap. II, 2 beschrieben - in die Patrone eingebracht und der Dampfdruck gemessen. In Abbildung 3, nächste Seite, sind die Meßwerte aufgetragen: Ionenstrom in Abhängigkeit von der Temperatur der Substanz. Da der Ionenstrom proportional dem Partialdruck der Substanz ist, können diese Meßwerte, d.h. die Stromwerte, in Dampfdruckeinheiten [Torr] umgerechnet werden.

Aus Gleichung (4a), Seite 11, folgt für den Dampfdruck

$$p_s = \frac{R \cdot T}{v \cdot t^{-1} \cdot r} \cdot \frac{I}{M_C} \quad .$$

Mit den Werten der Versuchsbedingung von 5,75 ml/min bei

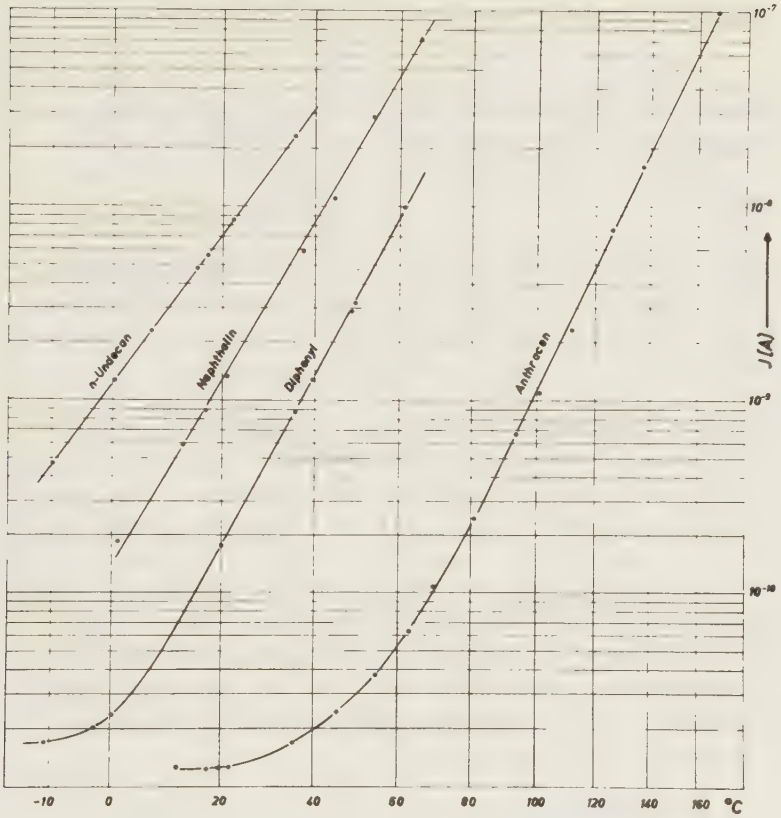


Abbildung 3: Ionenstrom des FID in Abhängigkeit von der Substanztemperatur. Auf der Abszisse ist die reziproke absolute Temperatur aufgetragen bzw. gleich der entsprechende Wert in °C angeschrieben.

20 °C erhält man

$$(5a) \quad p_s = 4,8 \cdot 10^9 \cdot \frac{I}{M_C} \quad [\text{Torr}] \cdot$$

In Abbildung 4 sind die Dampfdruckkurven dargestellt. Sie folgen aus den Meßkurven der Abbildung 3 durch entsprechende Multiplikation des Ionenstromes^{x)} nach Gleichung (5a).

Weitere Untersuchungen (Kap. V, 1) erfordern Dampfdruckangaben beim n-Undecan für höhere Drücke. Hierzu sind die Werte gesondert in Abbildung 5 aufgetragen. Die Lage des Knickpunktes ist etwas "willkürlich" gewählt.

BRADLEY und CLEASBY [67] bringen für Naphthalin eine tabellarische Übersicht von 7 "Literatur"-Dampfdruckwerten. "Die Werte weisen", wie die Autoren schreiben, "eine überraschende Diskrepanz auf". Sie stimmen innerhalb einer halben Größenordnung überein. In dieser Größe bewegen sich auch die Abweichungen der hier vorliegenden Meßwerten beim Vergleich mit Literatur-Werten [54a,59-61,65]. Was den relativen Verlauf der Dampfdruckkurven anbelangt, also die Verdampfungsenthalpien betrifft, ist die Übereinstimmung aller Werte relativ gut; die Unterschiede betragen im allgemeinen nicht mehr als 15 %.

Folgende Nebenbeobachtungen wurden bei den Messungen gemacht: Die Thermostatentemperatur, d.h. die Temperatur der Substanz, wurde z. B. um 20 °C geändert; das beanspruchte etwa 15 Minuten. Die Einstellung des Dampfdruckes dagegen - also bis der Schreiber einen konstanten Wert registrierte - dauerte bei den Aromaten mehrere Stunden.

x) z.B. für n-Undecan: $p_s = 3,64 \cdot 10^7 \cdot I$

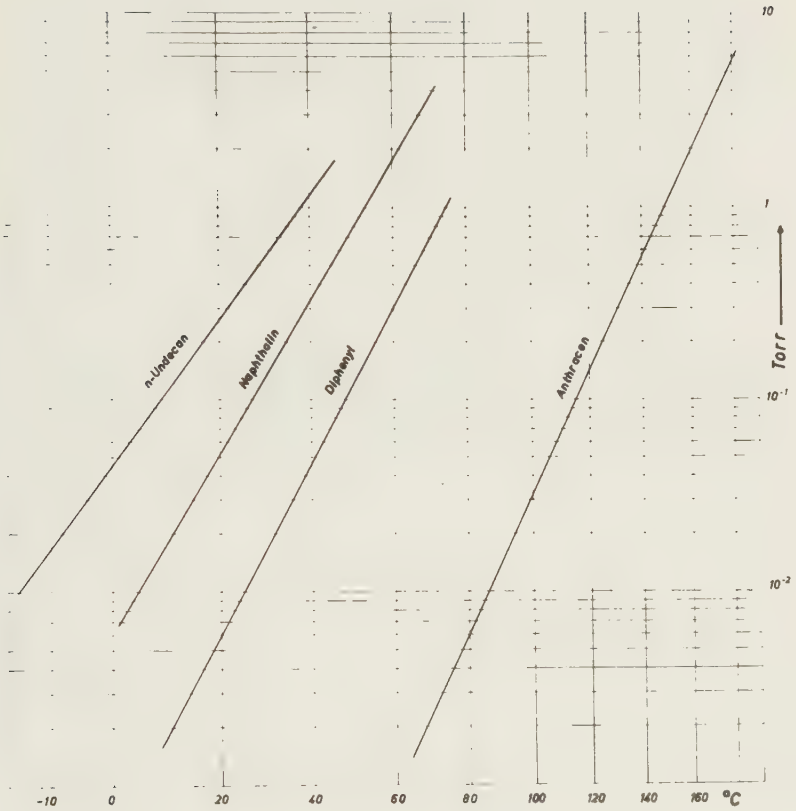


Abbildung 4: Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ionenstromwerte der Abbildung 3 sind hier in Torr umgerechnet wiedergegeben.

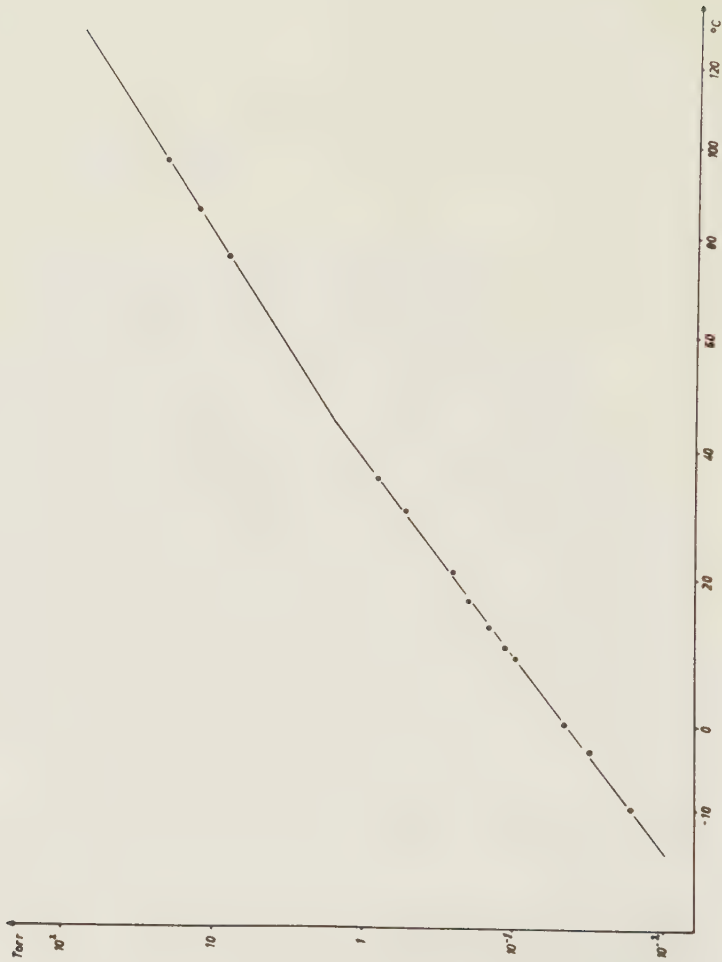


Abbildung 5: Dampfdruck von n-Undecan in
Abhängigkeit von der Temperatur (Abszisse: $1/T$)

Beim n-Undecan dagegen stellt sich der "konstante" Meßwert nahezu mit der Thermostatentemperatur ein. - Mit großer Wahrscheinlichkeit wird diese Einstellverzögerung verursacht durch Ad- und Desorptionseffekte an den Patronenwandungen und in der kurzen Verbindungsleitung von der Patrone zum Detektor. Ferner dürften Diffusionsprozesse in gewissen "Totvolumina"^{x)} innerhalb der Patrone eine erhebliche Rolle spielen.

Eine weitere Untersuchung befasste sich mit dem Spülgas (Sauerstoff) im FID. Anstelle reinen Sauerstoff dem FID zuzuführen, wurde Luft^{xx)} benutzt. Dampfdruckmessungen mit dieser Methode an Aromaten durchzuführen, war nicht möglich. Der Meßwert driftete über Stunden unreproduzierbar.

Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, an dem Düsenmund des FID setzen sich unvollständig verbrannte Rückstände ab, die dann bei genügender Anhäufung wieder in die Flamme geraten. (Mit einer abgeänderten Düsenkonstruktion trat dieser Effekt nicht auf.)

x) vgl. Kap. VII, 3b

xx) Der Linearitätsbereich der Gleichung (1), Seite 10, würde dadurch nach oben hin, also größeren zugeführten Substanzmengen, geringfügig erweitert werden (vgl. auch Kap. III, 3).

IV. Dampfdruck über adsorbierten Schichten

1. Aufbringungsmöglichkeiten eines dünnen Substanzfilmes

Auf Festkörper, die insbesondere in körniger Form oder als Pulver vorlagen, sollte ein Kohlenwasserstoff in dünner Schicht aufgebracht werden. Hierzu wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

a) Lösungsmittel

In der Gaschromatographie sind eine Vielzahl von Kolonnen-typen gebräuchlich, die mit einem Festkörper, wie Chromo-sorb, Aluminiumoxyd oder Stechamol, gefüllt sind. Diese Festkörper sind mit einer flüssigen Phase bedeckt (Gas-Flüssigkeit-Chromatographie). Die Belegung erfolgte prak-tisch durchweg, in dem die flüssige Phase mit einem niedrig siedenden Lösungsmittel verdünnt aufgebracht wird [71-73, 75]. Die Kolonnenfüllkörper werden mit der Lösung ge-tränkt und anschließend wird das Lösungsmittel, wie Methylenchlorid bei $\beta\beta'$ -Oxydipropionitril oder Squalan in Petroläther, bei erhöhter Temperatur abgedampft.

Es ist naheliegend, diese Technik gleichfalls auf das System CORAX / n-Undecan anzuwenden.

Als Adsorbens diente für alle weiteren Untersuchungen ein graphitierter Ruß mit der Bezeichnung: CORAX 3^x), reinigungsgraphitisiert. Im folgenden sei dieser Ruß abgekürzt mit "CORAX" bezeichnet. Dieser Ruß wurde im Furnace-Verfahren hergestellt. Anschließend wurde er bei etwa 3 000 °C in reduzierender

x) Fa. DEGUSSA, Frankfurt a.M., Werk Kalscheuren

Gasatmosphäre graphitisiert. CORAX ist ein recht feinkörniges Pulver, das in gepulverter Form vorliegt. Zur bequemerem Handhabung wurden die Granulate kleiner als 0,25 mm ϕ vorsichtig abgesiebt und verworfen.

CORAX besitzt Eigenschaften, die es als Adsorbens - und zugleich als Studienobjekt für das neue Meßverfahren - besonders geeignet erscheinen ließen:

1. Große Temperaturbeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit,
2. Große, porenfreie Oberfläche
3. Homogene Oberfläche
4. Apolare Oberfläche. Der Graphit gehört mit dem Diamant, kristallinen Paraffinen und vielleicht Schwefel zu den Festkörpern, die eine apolare Oberfläche besitzen.

Diese Angaben sind der Dissertation von G. HORVATH [74] entnommen. Sie stützen sich zum Teil auf anderweitige Publikationen.

Als Lösungsmittel diente Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoff hat den Vorteil, daß der FID darauf unverhältnismäßig schlechter anspricht als auf alle anderen organischen Lösungsmittel; der Response von Schwefelkohlenstoff liegt um 2 Größenordnungen unter dem normalen Wert [41].

Es wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, auf diese Weise das n-Undecan in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozenten - bezogen auf den Festkörper - aufzubringen. Diese Experimente verliefen negativ: Entweder waren noch Reste vom Lösungsmittel vorhanden, die die Dampfdruckmessungen vom n-Undecan so stark störten, daß sie nicht durchgeführt

werden konnten, oder ,das n-Undecan war mitverdampft.

b) Direkte Einbringung

Das Prinzip ist folgendes: Eine bekannte Menge der aufzubringenden Substanz wird unmittelbar auf den Festkörper geschüttet. Das Ganze befindet sich in einem Glasrohr, das an eine Vakuumanlage angeschlossen ist. Das Substanzrohr wird in flüssige Luft getaucht, um ein Verdampfen zu verhindern, und das Rohr evakuiert. Anschließend wird das Rohr abgeschmolzen. Dann wird es in einem Ofen längere Zeit erhitzt, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der aufzubringenden Substanz zu erreichen.

Diese Art der Aufbringung wurde am System BB'-Oxydipropionitril / Aluminiumoxyd von K.D. GROSS [76] durchgeführt. - Für kleinere Mengen von feingepulverten Festkörpern (ca. 1 Gramm), mag dieser Weg gangbar sein, insbesondere, wenn das Pulver während der Behandlung immer wieder kräftig durchgeschüttelt wird.

Die gleichmäßige Verteilung der Substanz ist durch folgende Schwierigkeiten in Frage gestellt: Bedingt durch das begrenzte Volumen des Kolbens bzw. Rohres, kann die Substanz nicht vollständig verdampfen. Wählt man ein genügend großvolumiges Gefäß, so wird bei der Entnahme des belegten Pulvers ein Teil der Substanz noch im Gasraum vorhanden sein, oder sich auf den Gefäßwandungen kondensiert haben. - Die Mengenbestimmung der aufgebrachten Substanz kann dadurch beliebig ungenau werden.

Problematisch ist auch die genügende Entgasung beim Evakuieren. Bei unvollständiger Entgasung kann sich bei der Behandlung der abgeschmolzenen Ampulle im Ofen ein ganz

erheblicher Überdruck ausbilden. Diese Schwierigkeit ließe sich überwinden, wenn man den Prozess in einem Bombenrohr durchführt. Dabei wird das Rohr in einem Bomben-Ofen aufgeheizt und langsam abgekühlt.

c) Mitführungsmethode

α) P_r_i_n_z_i_p

Ein Trägergasstrom (z.B. Stickstoff) wird mit dem Dampf der Substanz bei der Temperatur T_1 , wie in Abbildung 6a schematisch gezeigt, gesättigt. Dieser Trägergasstrom wird durch eine zweite Patrone (II) geleitet. Die Patrone II enthält den zu beladenden Festkörper bei der Temperatur T_2 .

Wählt man

$$T_1 < T_2 ,$$

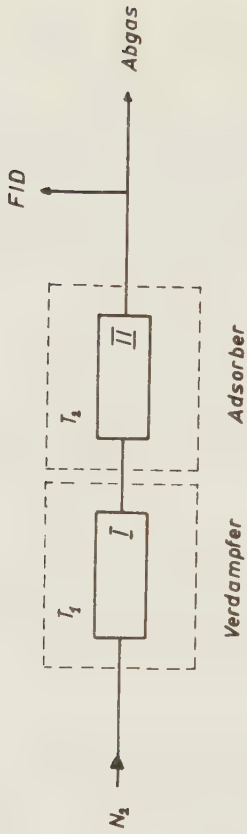
so wird keine Kondensation eintreten; wohl aber - bedingt durch Adsorptionskräfte - eine Teilmenge aus dem Trägergasstrom an Substanz adsorbiert.

Führt man diesen Prozess genügend lange durch, so wird die Festkörperoberfläche gleichmäßig beladen. Durch entsprechende Wahl der Temperaturen T_1 und T_2 hat man es in der Hand, die im Endzustand adsorbierte Substanzmenge in weiten Grenzen zu verändern.

Zur Kontrolle, wann der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist, dient der am Ausgang angeschlossene FID. Der FID-Strom - oder was gleichbedeutend ist - der gemessene Partialdruck p nimmt im Laufe der Beladung stetig zu, bis der Sättigungsdruck p_1 (entsprechend der Temperatur T_1) erreicht worden ist (vgl. Abb. 7).

Bei dieser Beladungsmethode ist gewährleistet, daß die

a) Beladung



b) Entladung

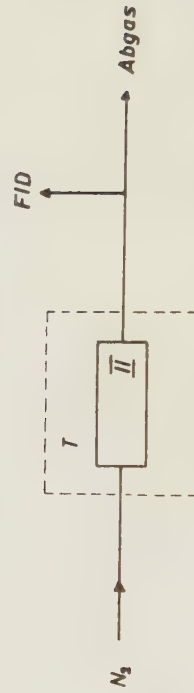


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Mitführungsmethode

Oberfläche des Festkörpers gleichmäßig beladen wird. Unter "gleichmäßig" soll aber hierbei nicht unbedingt verstanden werden, der adsorbierte Film ist im Mikrobereich überall gleich stark - oder anders ausgedrückt - der Film besteht im Mikrobereich überall aus gleichvielen Moleküllagen. Dies hängt sowohl von der (energetischen) Oberflächenstruktur des Adsorbenten als auch von den Eigenschaften des Adsorbens und der aufgetragenen Menge ab [80,82].

B) Bestimmung der aufgetragenen Substanzmenge

Wie in Abbildung 6 gezeigt, wird der Dampfdruck nach Passieren der Adsorberpatrone mit einem FID gemessen. Während der Be- oder Entladung ist dieser Dampfdruck p_s eine Funktion der Zeit t

$$p_s = p_s(t),$$

die mit einem Schreiber aufgenommen werden kann (vgl. Abb. 7).

Aus Gleichung (3), Seite 11, folgt für die mit dem Volumen v transportierte Substanzmenge g

$$(6) \quad g = \frac{M \cdot v}{R \cdot T \cdot t} \int_{t=0}^{\infty} |p_1 - p_s| dt.$$

Die Dampfdrücke p_s und p_1 sind durch Gleichung (4a), Seite 11, mit dem Ionenstrom des Detektors verknüpft. Das Integral in Gleichung (6) wurde graphisch mit einem Planimeter ausgewertet.

Das durchgeleitete Trägergasvolumen v kann z. B. mit einer Gasuhr bestimmt werden. Der Dampfdruck p_1 vor der Adsorberpatrone ist entweder bekannt oder wird durch einen

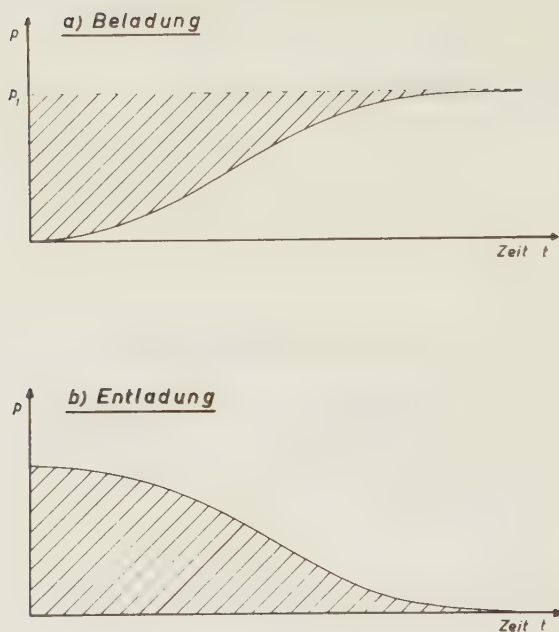


Abbildung 7: Qualitative Wiedergabe des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Zeit. Der Dampfdruck wurde im Trägergas nach Passieren der Adsorberpatrone gemessen. Die schraffierte Fläche ist proportional der ad- oder desorbierten Substanzmenge; a) die Adsorberpatrone wird beladen, b) die gesättigte Adsorberpatrone wird entladen (Desorption).

anderen FID gemessen. Der Partialdruck p_1 wird während einer Messung konstant gehalten (Der Fall $p_1 = 0$ gilt für die Entladung der Adsorberpatrone). Damit sind alle Größen bekannt, um die in der Patrone adsorbierte Substanzmenge zu bestimmen.

2. Meßanordnung bei der Mitführungsmethode

a) Allgemeine Angaben

Das Prinzip ist bereits im vorhergehenden Abschnitt (IV, 1c α) beschrieben worden. Die Methode ist die gleiche, abgesehen von der Trägergasführung, wie bei der Dampfdruckmessung (vgl. Abb. 2 Seite 15). - Abbildung 8a zeigt den Gasfluß für das Trägergas (Stickstoff) im Falle der Beladung des Sorbenten: Der Stickstoff, aus einer Druckgasflasche über einen Druckminderer kommend, passiert das Präzisions-Reduzierventil und durchströmt die Patrone I, die die zu verdampfende Substanz enthält.

Eine kleine Teilmenge von rund 6 Nml/min, bei einem Teilungsverhältnis von etwa 1 : 100, des so gesättigten Stickstoffstromes wird über ein Nadelventil dem FID I zugeführt^{x)}. Die Hauptmenge strömt durch Patrone II, die den Sorbenten enthält. Ein Bruchteil des mitgeführten Dampfes wird adsorbiert. Hinter Patrone II verzweigt sich der Gasstrom nochmals, und zwar wird wieder eine kleine (bekannte) Teilmenge über eine Drossel dem FID II zugeführt. Der Hauptstrom fließt durch ein Nadelventil über eine Gasuhr ins Freie.

Zur Messung werden Thermostat I und Thermostat II auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Der Druck am Reduzierventil wird so eingestellt, daß die entsprechende Menge Trägergas in den FID II eintritt. Das Nadelventil vor dem FID I wird analog eingestellt. Das Nadelventil vor der

- - - - -

x) Das den Detektoren zugeführte Trägergasvolumen pro Zeiteinheit wurde bei allen Untersuchungen konstant gehalten (5,75 Nml/min). Die Volumengeschwindigkeit des Trägergases, das die Adsorberpatrone über das Nadelventil verläßt und mit einer Gasuhr gemessen wird, wurde im allgemeinen nur jeweils während eines Versuches exakt konstant gehalten.

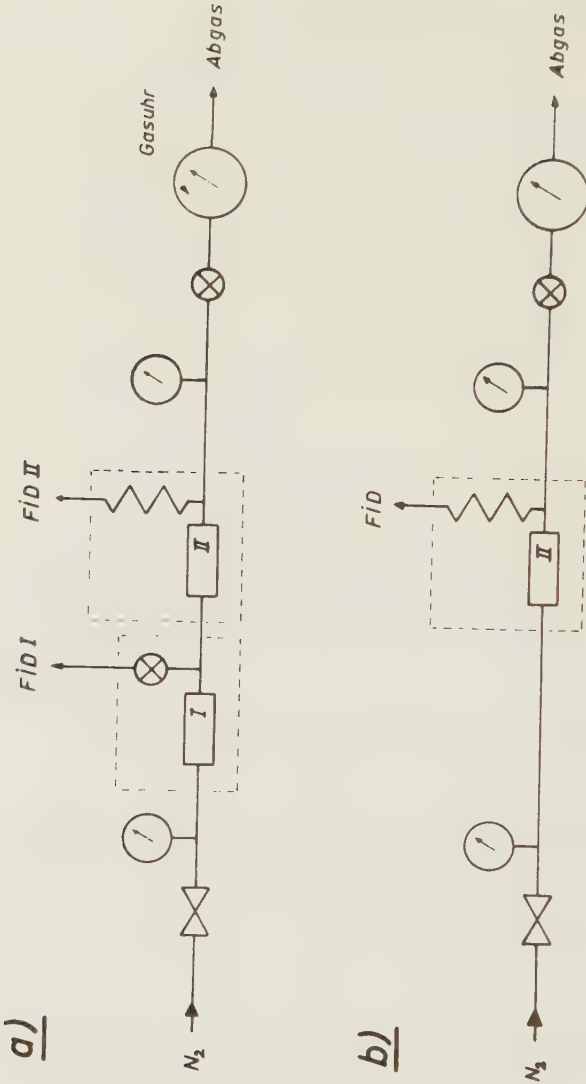


Abbildung 8: Die Trägergasführung
a) während der Beladung der Patrone II,
b) während der Entladung (Desorption) oder
Messung von Isosteren (Nadelventil geschlossen).

⊗ Nadelventil

Gasuhr wird so weit geöffnet, daß etwa 0,75 Liter/min ausströmen.

FID I mißt den Dampfdruck hinter Patrone I^x). Dieser Dampfdruck muß während einer Messung konstant gehalten werden; anderenfalls ist eine homogene Beladung des Adsorbens nicht möglich. Eine Änderung dieses Dampfdruckes würde zwangsläufig eine Veränderung des relativen Dampfdruckes bewirken, was wiederum eine unterschiedliche Adsorbatschichtstärke nach sich zieht (vgl. Kap. V, 1).

Die Sättigung einer Patrone, je nach aufgebrachter Menge und Dampfdruck der mitgeführten Substanz, dauerte 5 bis 24 Stunden.

Die Anordnung zur Entladung der Patrone II ist in Abbildung 8b dargestellt. Hierbei braucht die Thermostaten-temperatur nicht konstant gehalten zu werden. Die bis zur vollständigen Entladung der Patrone notwendigen Zeiten betragen bis zu 50 Stunden bei einem Stickstoffverbrauch von etwa 3 Nm³.

Die Messung von Isosteren erfolgte in gleicher Weise, nur daß dabei das Nadelventil (vor der Gasuhr) geschlossen bleibt. Die über den FID während einer Meßreihe ausgetragene Sorbatmenge ist im allgemeinen zu vernachlässigen; in einigen Fällen - und zur Kontrolle - mußte die Patrone zwischendurch nochmals aufgeladen werden.

Selbstverständlich können die Messungen an Isosteren auch, wie die in Kapitel II, 2 beschriebenen "Dampfdruckmessungen an kompakten Substanzen", analog durchgeführt werden.

- - - - -
x) Durch Variation der Volumengeschwindigkeit des Hauptstromes (der über die Gasuhr fließt) kann die Sättigungskonzentration im Trägergas in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit gemessen werden.

b) Konstruktive Details

Im Laufe der Untersuchungen wurde der experimentelle Aufbau wiederholt abgeändert und zugleich verbessert. Abbildung 9 zeigt schematisch die Trägergasführung, wie sie zuletzt benutzt wurde.

Die Absperrhähne 1 und 2 ermöglichen es, ohne die Patronen I und II voneinander zu trennen, je nach Stellung, Patrone II entweder zu beladen oder zu entladen bzw. bei geschlossenem Hahn 3, Isosteren aufzunehmen.

Die Drossel vor dem FID II wurde in einem separaten Thermostaten untergebracht; jedwede Veränderung der Temperatur T_2 würde sonst - falls sich die Drossel im selben Thermostaten befindet - eine Änderung der Volumenströmungsgeschwindigkeit zur Folge haben. Da aber die Strömungsgeschwindigkeit stets konstant gehalten werden soll, müßte jeweils der Vordruck korrigiert werden und damit auch die Stellung des Nadelventils vor dem FID I und gegebenenfalls auch das Nadelventil vor der Gasuhr nachgestellt werden.

Wie in der Abbildung 9 angedeutet, befinden sich die Bauelemente der Trägergasführung, durch die Substanzdampf geleitet wird, jeweils in einem thermostatisierbaren Metallkessel. Diese Kessel, deren Deckel flüssigkeitsdicht verschließbar sind, besitzen seitliche Anschlußstutzen, so daß sie über geeignete Verbindungsschläuche mit flüssigkeitsumwälzenden Ultrathermostaten verbunden werden können. - Der Temperaturbereich erstreckte sich von -50°C (Kompressor gekühlter Kryostat) bis $+250^{\circ}\text{C}$.

Abbildung 10, Seite 42, zeigt die Frontseite des Gehäuses, in dem die thermostatisierbaren Kessel, die zwei Flammionisationsdetektoren und verschiedene Gasregler montiert sind. Die Manometer, links und rechts, dienen zur Kontrolle der Sauerstoffversorgung der zwei Detektoren.

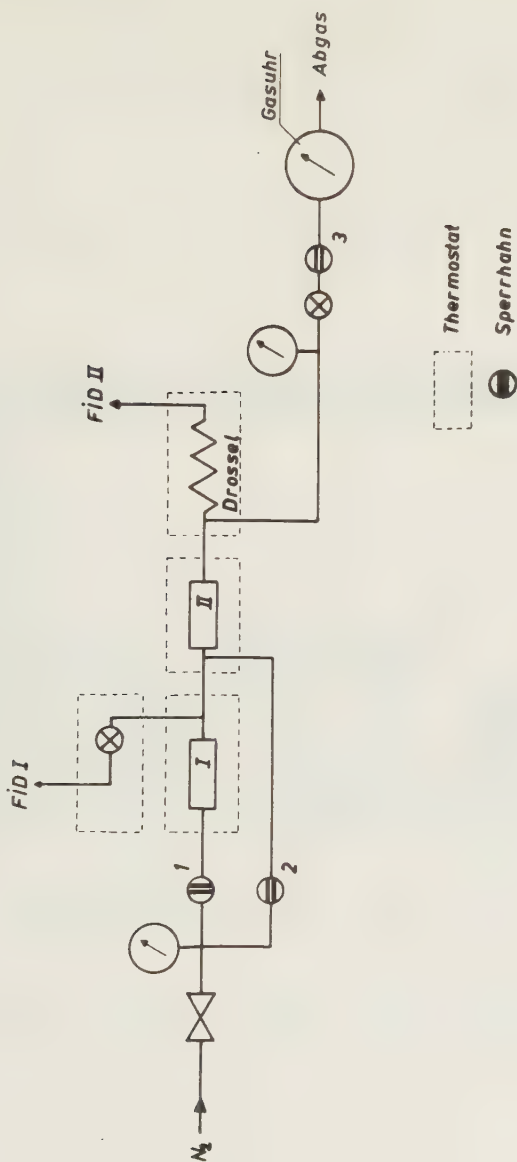


Abbildung 9: Trägergasführung in der Mesanordnung

Das mittlere große Präzisionsmanometer zeigt den Druck des Trägergases vor dem Nadelventil der Gasuhr an. Die 4 kleinen Stutzen, etwa auf der horizontalen Mittellinie sitzend, sind Hähne zur vollständigen Entleerung der Thermostatenkessel.

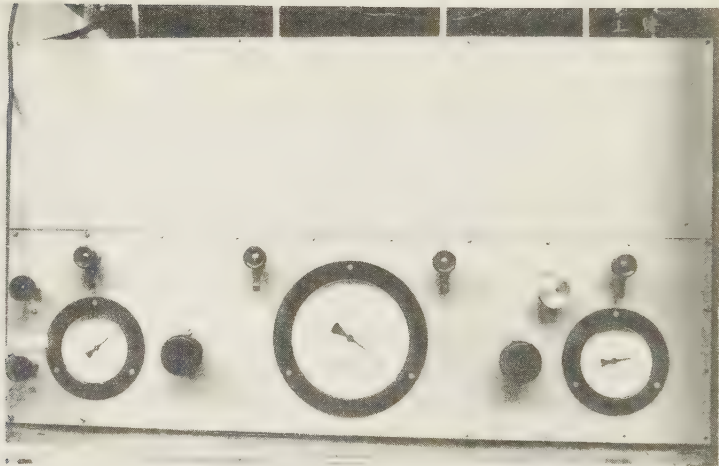


Abbildung 10: Teilansicht der Isosteren-Meßapparatur

c) Die elektrische Anlage

Die elektrische Schaltung des FID II ist dieselbe, wie sie bereits bei den Dampfdruckmessungen auf Seite 17 beschrieben wurde.

Zur Messung des Ionenstromes von FID I wurde ein Pikoamperemeter^{x)} benutzt. Dieser Meßverstärker wies eine ausgezeichnet gute Nullpunktskonstanz - auch bei merklichen Raumtemperaturschwankungen - auf.

Besonders praktisch war es, die vom Detektor I und II abgegebenen und verstärkten Signale gemeinsam mit einem 2-Kreis-Kompensationsschreiber (X_1, X_2 -Schreiber) zu registrieren.

3. Meßergebnisse der Mitführungsmethode

Die Verdampferpatrone (dieselbe, wie sie bei den auf Seite 17 ff beschriebenen Dampfdruckuntersuchungen benutzt worden war) wurde mit n-Undecan beschickt. In die Adsorberpatrone wurden rund 15 Gramm CORAX eingefüllt. Aus Tabelle II, Seite 86, ist zu entnehmen, daß die Verdampferpatrone (Patrone I in Abb. 8 und 9) bei allen Messungen - mit Ausnahme einer - auf 22,5 °C gehalten wurde. Zwecks Variation der Sorbatmenge wurde die Temperatur der Adsorberpatrone (II) stufenweise von 51 ° bis 200 °C bei der Beladung verändert.

Die Meßergebnisse, das heißt: die unmittelbar gemessenen Isosteren, sind in Abbildung 11 graphisch dargestellt.

x) Typ P 24 der Fa. KNICK, Berlin 37,
Katharinenstr. 2-4

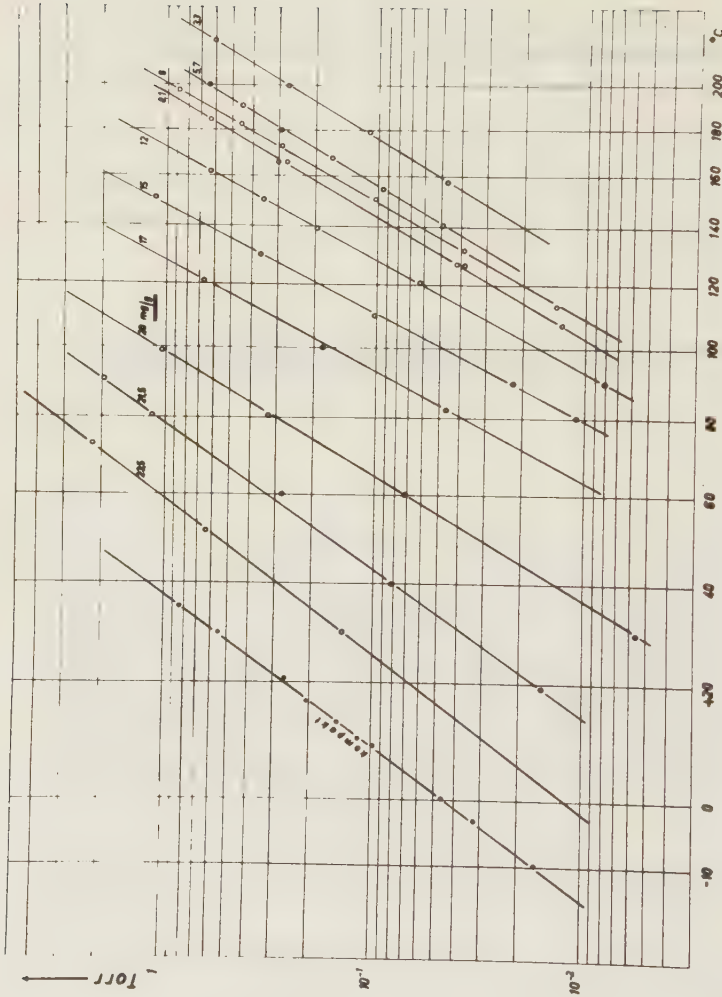


Abbildung 11: Nach der PID-Mitführungsmethode gemessene Isostere von n-Undecan auf CORAX (graphitierter Ruß)

Bei diesem Diagramm wurde auf der Abszisse die reziproke absolute Temperatur, beziehungsweise der entsprechende Wert in $^{\circ}\text{C}$ angeschrieben, und auf der Ordinate der Logarithmus des Dampfdruckes aufgetragen. Zur Umrechnung des vom FID abgegebenen Ionenstromes in Torr wurde derselbe Response-Wert ($r = 39,5 \text{ mCoul/Gramm Kohlenstoff}$) benutzt - sämtliche "Eichwerte" des FID wurden unverändert übernommen -, wie bei den früher beschriebenen Dampfdruckmessungen. Bedingt durch die Meßanordnung, mußte bei den Meßpunkten berücksichtigt werden das Druckverhältnis: Gesamtdruck in der Adsorberpatrone zu Druck im FID, der gleich dem Luftdruck zu setzen ist.

4. Gravimetrische Sorptionsuntersuchungen

a) Isobaren von n-Undecan

Zweck dieser Untersuchung war es, die mit der FID-Anordnung (Mitführungsmethode) gewonnenen Sorbatmengenbestimmungen mit einer grundsätzlich anderen Meßmethode zu überprüfen beziehungsweise zu vergleichen. Ferner: Die FID-Methode bedingt, daß auf dem Sorbenten vor Aufbringung des n-Undecan bereits geringe Spuren von Stickstoff und gegebenenfalls auch Wasserdampf adsorbiert sind. Dies kann bei der gravimetrischen Methode vermieden werden. Ein Vergleich beider Meßverfahren kann eventuell klären, ob die möglichen Fremdadsorbaten von Einfluß sind.

Die benutzte gravimetrische Sorptionsanlage^{x)} ist von G. SANDSTEDE und E. ROBENS [104] im Battelle Institut, Frankfurt a. M., entwickelt worden. Sie besteht aus einer automatisch arbeitenden Evakuier- und Gaszuführungsanlage

^{x)} Firma SARTORIUS, Göttingen

mit Manostat und Thermostateinrichtung. Die Gewichtsbestimmung erfolgt mit einem elektronischen Regelgerät. Das Gewicht der vom Feststoff sorbierten Gasmenge, die Temperatur und der Druck werden registriert. Die elektronische Mikrowaage [105] ist von TH. GAST [106] entwickelt worden.

Die mechanischen Teile der Mikrowaage, das heißt Waagebalken einschließlich Waageschälchen, befinden sich in einem allseitig geschlossenen, evakuierbaren Glassystem. An dieses System wurde ein (zusätzlicher) Glaskolben mit einer kurzen Rohrleitung angeschlossen. In dieses Gefäß wurde etwas n-Undecan auf Glaswatte eingebracht. Das Gefäß befand sich in einem Thermostaten. Mit dieser Anordnung wurde erreicht, daß das auf der Waagschale befindliche Adsorbens dem Dampf des n-Undecans ausgesetzt werden konnte. (Das gesamte System wurde zuvor bei eingefrorenem n-Undecan evakuiert.) Der sich einstellende Gleichgewichtsdampfdruck ist in diesem Falle durch die niedrigste Temperatur im System gegeben: das n-Undecan-Gefäß im Thermostaten (Kryostaten) befindet sich auf der relativ niedrigsten Temperatur.

Es wurden zwei Meßreihen durchgeführt: Bei der einen betrug die Thermostatentemperatur $-8,5^{\circ}\text{C}$, bei der anderen $+8,2^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur des Sorbens wurde innerhalb einer Meßreihe von $+15^{\circ}$ bis 150°C verändert.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 11 wiedergegeben. Zusätzlich wurden die, mit der FID-Methode gewonnenen, Werte (+) in das Diagramm eingetragen.

Auf der übernächsten Seite sind die Ergebnisse, gewonnen nach der FID-Methode und mit der gravimetrischen Anlage, tabellarisch gegenüber gestellt.



Abbildung 11: Gravimetrisch gemessene Adsorptionsisobaren von n-Undecan auf CORAX, gemessen bei $-8,5^{\circ}\text{C}$ (entspr. 0,022 Torr) und $+8,2^{\circ}\text{C}$ (entspr. 0,94 Torr). FID-Meßwerte "+" sind zum Vergleich mit eingetragen. Abszissensteilung: 1/T.

(1) Isobare, die bei $-8,2^{\circ}\text{C}$ gemessen wurde

x FID	x Waage	Abweichung [%]
21,5	21,5	0
20	19,8	- 1
17	17,8	+ 4,7
15	15,7	+ 4,7
12	12,5	+ 4
8,1	9,2	+14
8	7,2	-10
5,7	5,6	- 1,8

(2) Isobare, die bei $+8,2^{\circ}\text{C}$ gemessen wurde

x FID	x Waage	Abweichung [%]
20	20	0
17	18	+ 6
15	16	+ 6,7
12	13,4	+11,7
8,1	9,5	+17

x: Sorbatmenge in mg/ g Sorbent

Der im Waagenraum herrschende Stickstoffdruck wurde verändert. Ein Einfluß auf die Sorptionsmessung wurde innerhalb der Fehlergrenzen [76] nicht beobachtet. Genaue Aussagen müssen einer gesonderten Untersuchung vorbehalten bleiben, da die Zeiten bei höheren Stickstoffdrücken (über 100 Torr) bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes über 5 Stunden betrugen.

Anmerkung:

Sorptionsuntersuchungen mit organischen Substanzen in der vorstehend angegebenen Anlage durchzuführen, stoßen auf folgende Schwierigkeiten: Gummidichtungen und die elektrische "Waagebalkenspule" adsorbieren Kohlenwasserstoffe. Um diese Störeinflüsse möglichst gering zu halten, kann die Messung nur bis zu einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,5$ durchgeführt werden (hierbei ist p_0 derjenige Druck, der sich bei Raumtemperatur einstellen würde).

Der Transport der Substanz zum Sorbenten erfolgt durch Diffusion über einen recht langen Weg. Dadurch wird die Gleichgewichtseinstellung erheblich verzögert und bei einer eventuell auftretenden Knudsen-Strömung können erhebliche Meßfehler auftreten.

Durch einige konstruktive Änderungen an der Sorptionsanlage müßten sich die skizzierten Schwierigkeiten beseitigen lassen.

b) Stickstoffadsorption (BET)

Mit der gravimetrischen Sorptionsapparatur (vgl. vorstehenden Abschnitt) wurde eine Adsorptionsisotherme bei 77 °K von Stickstoff am CORAX aufgenommen. Die Isotherme ist in Abbildung 12 wiedergegeben; sie entspricht dem Isothermentyp II (vgl. Abb. 20) nach einer Definition von BUNAUER [81]. Wie auch aus anderen Beobachtungen bekannt [86], wurden auch an dem hier untersuchten Ruß keine Poren festgestellt.

Der Ruß wurde im Hochvakuum (ca. 10^{-5} Torr) mehrere Stunden bei 250 °C ausgeheizt. Der Ausheizverlust betrug 0,8 %.

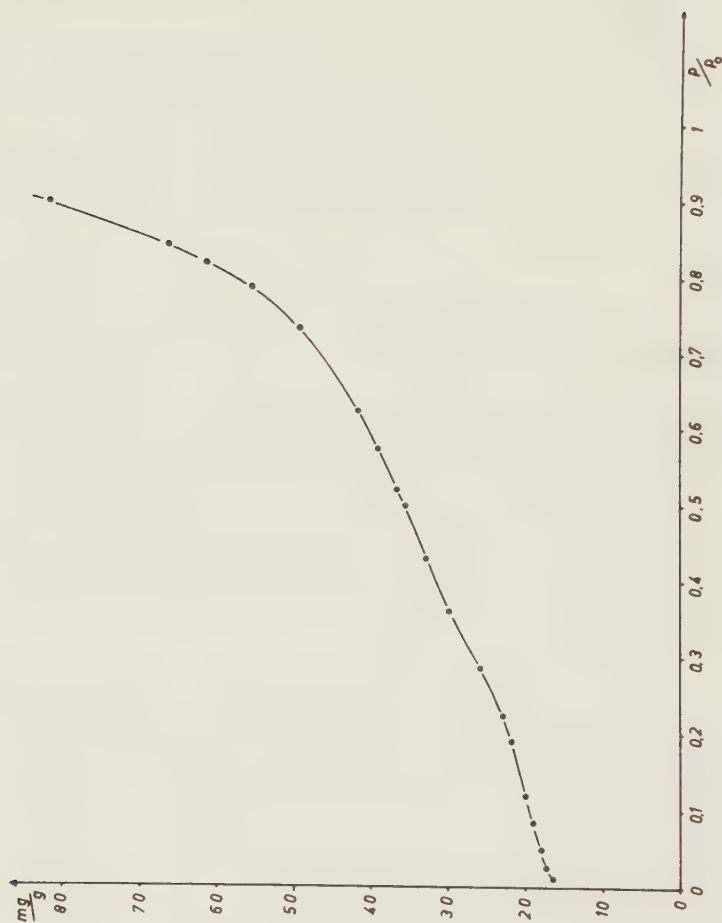


Abbildung 12: Gravimetrisch gemessene Adsorptionsisotherme
(77 Grad K) von Stickstoff auf CORAX (Graphitierter RuB)

V. Auswertung der experimentellen Ergebnisse

=====

1. Unmittelbare Folgerungen aus den Isosteren

Einer der fundamentalen Ausgangspunkte bei der Problemstellung der Arbeit war die Frage: wie groß die Erniedrigung des Dampfdruckes über der sorbierten Schicht im Vergleich zur kompakten Substanz sei. Diese Frage wird zum Beispiel durch eine entsprechende Schar von Adsorptionsisosteren beantwortet. - Mit Einschränkungen kann eine Antwort auch ohne Experiment durch die folgenden Überlegungen gefunden werden.

Einzig und allein bedingt durch die, bei der Mitführungsmethode gewählten, Bedingungen, kann man bereits vor jeder Versuchsreihe eine Angabe über die Lage der zu erwartenden Isostere machen.

Entsprechend der Abbildung 6a auf Seite 34 seien folgende Bezeichnungen eingeführt:

p_1 : Dampfdruck in der Sättiger-Patrone I bei der Temperatur T_1

p_2 : Dampfdruck über der sorbierten Substanz in der Adsorber-Patrone II bei der Temperatur T_2 .

Wird die Patrone II bei der Temperatur T_2 mit einem Dampfstrom, dessen Partialdruck p_1 beträgt, vollständig gesättigt, so muß im Gleichgewicht über dem Adsorber in dieser Patrone der Druck p_1 herrschen; denn es wurde solange Dampf über den Adsorber geleitet, bis Sättigung - d. h. der Gleichgewichtszustand - erreicht wurde.

Schaltet man nun Patrone I ab und mißt den Dampfdruck über dem Adsorber (in Patrone II) bei unveränderter Temperatur T_2 , so muß also zwangsläufig darüber der Dampfdruck p_1

erhalten bleiben. Es gilt folgende Beziehung:

$$(*) \quad p_1 = (p_2)_{T_2} \cdot$$

Diese Gleichung gilt ganz allgemein. Sie ist völlig unabhängig von dem benutzten Adsorbenten und dessen Menge, sofern die Voraussetzungen: Gleichgewichtszustand, gleiche Temperatur T_2 bei Sättigung und Messung, erfüllt sind.

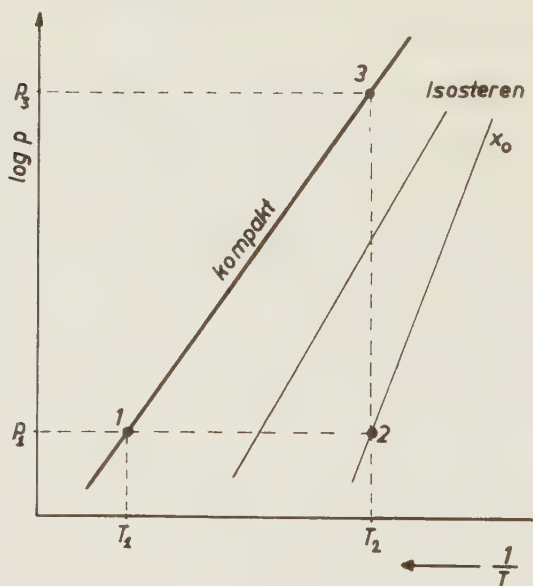


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur und Sorbatschichtstärke zur Illustration der Gleichung (*)

Sind Sorbatmenge und Oberfläche des Sorbenten klein, z.B. bei einem Verbindungsröhrchen, so wird es im allgemeinen schwierig - wenn nicht gar unmöglich - sein, den Dampfdruck über der sorbierten Schicht zu messen. - Nach der hier beschriebenen FID-Mitführungsmethode wurde der Dampfdruck noch bei Sorbatmengen von einigen Milligramm Substanz pro Gramm Festkörper, beziehungsweise $50 \cdot 10^{-6}$ Gramm pro m^2 Festkörperoberfläche, gemessen. Die untere Grenze des Meßverfahrens dürfte dabei noch nicht erreicht sein.

Mit Hilfe der Gleichung (*) kann sofort die Dampfdruckerniedrigung, bedingt durch Adsorptionseffekte, für einen Punkt der Isosteren angegeben werden. Man vergleiche hierzu die schematische Dampfdruckdarstellung in Abbildung 13. Der Dampfdruck der kompakten Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur sei bekannt. Die Punkte (1) und (2) müssen laut Voraussetzung auf einer Isobaren liegen. Andererseits gehört zur Temperatur T_2 für die kompakte Substanz der Punkt (3). Die Differenz von

$$p_3 - p_2$$

stellt die Dampfdruckerniedrigung^{x)} dar.

Man kann also durch Wahl der Temperaturen T_1 und T_2 von vornherein die Dampfdruckerniedrigung vorgeben; was man nicht machen kann, sind Angaben über die adsorbierte Menge, sofern man davon absieht, daß die entsprechende Sorptionsisotherme bereits bekannt ist.

x) Der Druck p_3 ist identisch mit dem Sättigungsdruck der kompakten Substanz bei der Temperatur T_2 ; er wird im Schrifttum überwiegend mit p_0 bezeichnet. Dieses " p_0 " ist ferner identisch mit dem p_0 des "relativen Druckverhältnisses p/p_0 ".

Die Resultate seien auf die Messungen an dem System "n-Undecan / CORAX" angewandt. Die experimentell ermittelten Isosteren sind bereits in Abbildung 11, Seite 44, gezeigt worden. Nach Gleichung (*) ergeben sich aus diesen Meßkurven mit den entsprechenden Beladungstemperaturen folgende Werte:

T a b e l l e I
=====

Sorbat [mg/g]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	p _{soll} [Torr]	p _{pist} [Torr]	Δ p [Torr]	%
23,5	34	51	0,75	0,6	-0,15	-20
21,5	22,5	60	0,31	0,31	0	0
20	22,5	80	0,31	0,31	0	0
17	22,5	110	0,31	0,33	+0,02	+ 6
15	22,5	130	0,31	0,35	+0,04	+13
12	22,5	150	0,31	0,33	+0,02	+ 6
8 ,1	22,5	165	0,31	0,28	-0,03	-10
8	22,5	172	0,31	0,29	-0,02	- 6
5,7	22,5	180	0,31	0,29	-0,02	- 6
3,3	22,5	200	0,31	0,29	-0,02	- 6

Sorbat : Adsorbierte Menge an n-Undecan [mg] / g CORAX

T₁ : Temperatur bei der das Trägergas mit n-Undecan vollständig gesättigt wurde

T₂ : Temperatur bei der der Adsorber (CORAX) solange beladen wurde, bis Gleichgewicht eintrat

p_{soll} : Dampfdruck des kompakten n-Undecan bei der Temperatur T₁ (= p₁)

p_{pist} : Dampfdruck über der sorbierten Schicht bei der Messung der Isosteren (≈ p₂)

Δp = p_{soll} - p_{pist} : Abweichung von Gleichung (*)

% = $\frac{p}{p_{soll}} \cdot 100$: prozentuale Abweichung

Die Dampfdruckerniedrigung ($p_3 - p_2 = p_0 - p_2$) kann man in einem kleinen Temperaturintervall unmittelbar auf der Isosteren Abbildung 11, Seite 44, abgreifen. - Zwecks Erfassung eines größeren Temperaturbereiches wurden die Dampfdruckmessungen an kompaktem n-Undecan bis 100 °C, entsprechend einem Druck von rund 25 Torr, durchgeführt. Bestrebt, die Darstellung der Meßwerte in der vorstehend genannten Abbildung möglichst übersichtlich zu gestalten, wurden diese Meßwerte gesondert in Abbildung 5, Seite 28, dargestellt.

Bei einem Temperaturintervall von 80 °C und bei Berücksichtigung der Meßgenauigkeit der Anlage von etwa $\pm 8 \%$, erschien es als ausreichend, die Dampfdruckkurven durch die allgemein gebräuchliche Gleichung^{x)}

$$(7) \quad \log p = - \frac{A}{T} + B \quad (A, B \text{ Konst.})$$

als Gerade im "log p, 1/T - Diagramm" darzustellen [7]. - Bei dem gemessenen Intervall von -10 bis + 100 °C war diese Approximation zu grob; der Bereich wurde durch zwei Geraden (siehe Abb. 5, Seite 28) dargestellt.

Die Erniedrigung des Dampfdruckes als Differenz der beiden Dampfdrücke für einen größeren Bereich graphisch darzustellen, stößt auf Schwierigkeiten. Daher wurden in Abbildung 14 die Dampfdruckerniedrigungen als Quotient p/p_0 in logarithmischem Ordinatenmaßstab aufgetragen. Mit einer Abszissenteilung von $1/T$ [°K⁻¹] und der Dampfdruck-Temperatur-Abhängigkeit nach Gleichung (7), muß selbstverständlich auch der "Dampfdruckerniedrigungsfaktor" in Abhängigkeit von der Temperatur durch eine Gerade

^{x)} Gleichung von ARRHENIUS. Diese Gleichung geht aus der Differentialgleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON durch Integration unter vereinfachenden Voraussetzungen hervor.

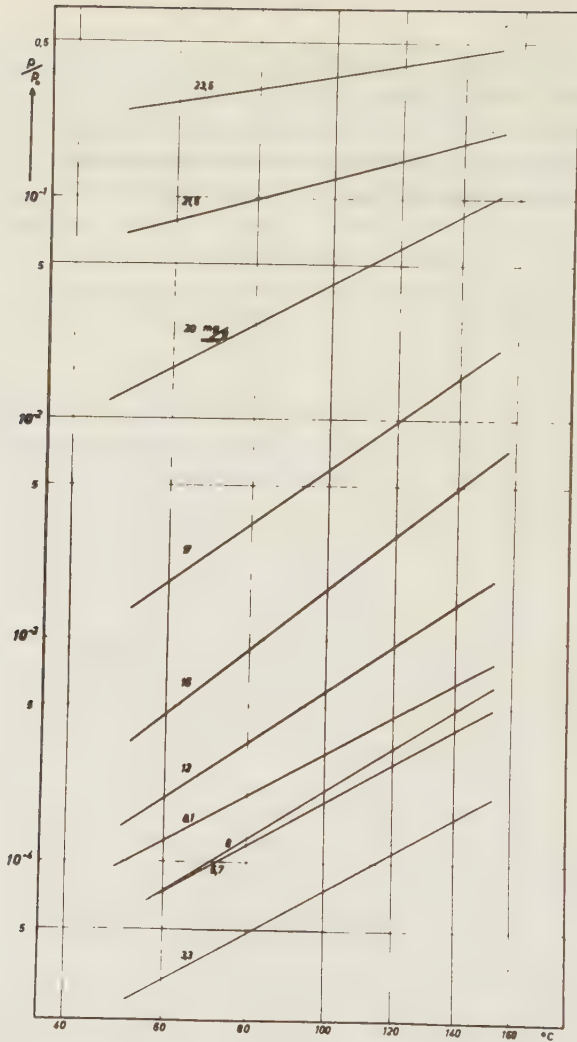


Abbildung 14: Dampfdruckerniedrigungsfaktoren p/p_0 (p : Dampfdruck über der sorbierten Schicht, p_0 : Dampfdruck über der kompakten Substanz bei gleicher Temperatur) von n-Undecan auf CORAX. Der Parameter ist die aufgebrachte Menge an n-Undecan in Milligramm pro Gramm CORAX (graphitierter Ruß).

repräsentiert werden^{x)}).

Die Darstellung des Dampfdruckerniedrigungsfaktors in Abhängigkeit von der Sorbatmenge bei festgehaltener Temperatur ist in der Literatur gut bekannt unter der Bezeichnung "Adsorptionsisotherme". Der hier eingeführte Dampfdruckerniedrigungsfaktor p/p_0 ist identisch mit der gebräuchlicheren Bezeichnung "relativer Dampfdruck". Es erscheint erwähnenswert auf diesen Zusammenhang hinzuweisen, da man bei der Darstellung der Isothermen einerseits und bei der Dampfdruckerniedrigung andererseits von zwei verschiedenen Aspekten ausgeht.

Auf der nächsten Seite in Abbildung 15 sind die Isothermen des Systems "n-Undecan / CORAX" mit den Meßwerten (FID-Mitführungsmethode) aus Abbildung 11, Seite 44, aufgetragen.

^{x)} $\log p/p_0 = A'/T + B'$; A' und B' sind Konstanten, die u.a. von der aufgebrauchten Sorbatmenge abhängen.
 A' ist proportional der Nettoadsorptionswärme.

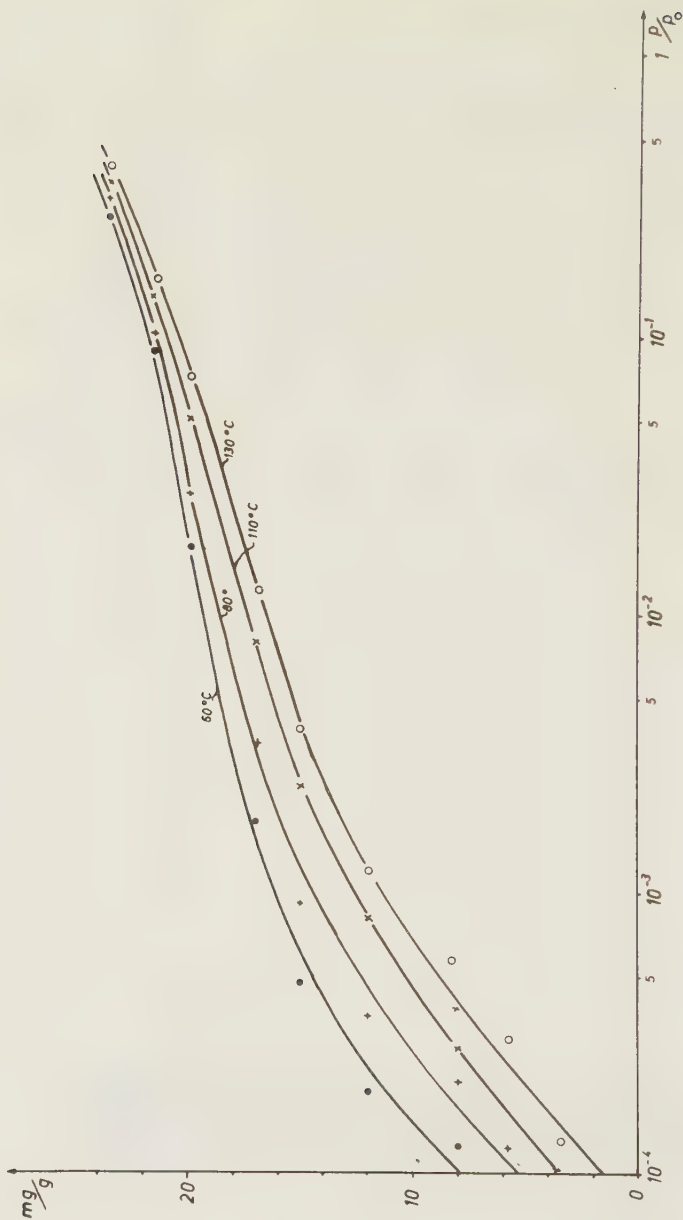


Abbildung 15: Adsorptionsisothermen von n-Undecan auf CORAX. Die entsprechenden Meßwerte wurden Abbildung 11, Seite 44, und Abbildung 5, Seite 28, entnommen.

2. Monoschicht und spezifische Oberfläche

a) Spezifische Oberfläche des Trägermaterials

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche hat sich die Methode, wie sie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER [84,84a] - kurz BET-Methode genannt - im Jahre 1938 konzipiert wurde, gut bewährt. Es sind zwar eine ganze Reihe von Argumenten und Tatsachen bekannt [80b], die gegen die Anwendung dieser Methode sprechen. Aber die Praxis zeigt, daß die BET-Methode für die meisten Oberflächenbestimmungen die zuverlässigsten Werte liefert. Daß die Voraussetzungen der BET-Theorie beim Sorbens "graphitierter Ruß" besonders gut erfüllt sind, wird in Kapitel VI noch dargelegt.

Nach der BET-Theorie gilt:

$$(8) \quad y_{\beta} = \frac{\beta}{x(1 - \beta)} = \frac{c - 1}{c \cdot x_m} \beta + \frac{1}{c \cdot x_m}$$

$$(9) \quad x_m = \frac{0,1}{y_{\beta=0,1} - 0,9 \cdot y_{\beta=0}}$$

$$(10) \quad O_m = x_m \cdot L \cdot F_M / M$$

mit folgenden Symbolbedeutungen

- $\beta = p/p_0$
- p_0 : Sättigungsdruck
- x : Sorbatmenge pro Gramm Sorbent
- x_m : Monoschichtmenge pro Gramm Sorbent
- O_m : spezifische Oberfläche des Sorbenten (Platzbedarf der sorbierten Moleküle in der Monoschicht)
- L : Loschmidt-Zahl
- M : Molekulargewicht des Sorbats
- F_M : Platzbedarf eines Sorbatmoleküls
- c : Konstante

Aus der Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 °K) an CORAX (vgl. Abbildung 12, Seite 50) und mit der Angabe des Platzbedarfes für ein Stickstoffmolekül bei dieser Temperatur

$$F_M = 16,2 \text{ Å}^2 ,$$

kann man nun die spezifische Oberfläche berechnen. Zweckmäßigerweise trägt man die y_B -BET-Funktion gegen β (entsprechend Gleichung 8) graphisch auf, wie es in Abbildung 16 erfolgte. Hieraus lassen sich dann leicht die beiden y_B -Werte für Gleichung (9) entnehmen. Diese Zahlen in Gleichung (9) eingesetzt, ergeben eine Monoschichtsorbatmenge von

$$x_m = 17,2 \text{ mg/Gramm.}$$

Die spezifische Oberfläche - berechnet nach Gleichung (10) - beträgt

$$\begin{aligned} O_m &= 60 \text{ m}^2/\text{Gramm} . \\ &===== \end{aligned}$$

Dieser Wert liegt innerhalb desjenigen Bereiches, der auch an anderen Ruß-Sorten gefunden wurde [86].

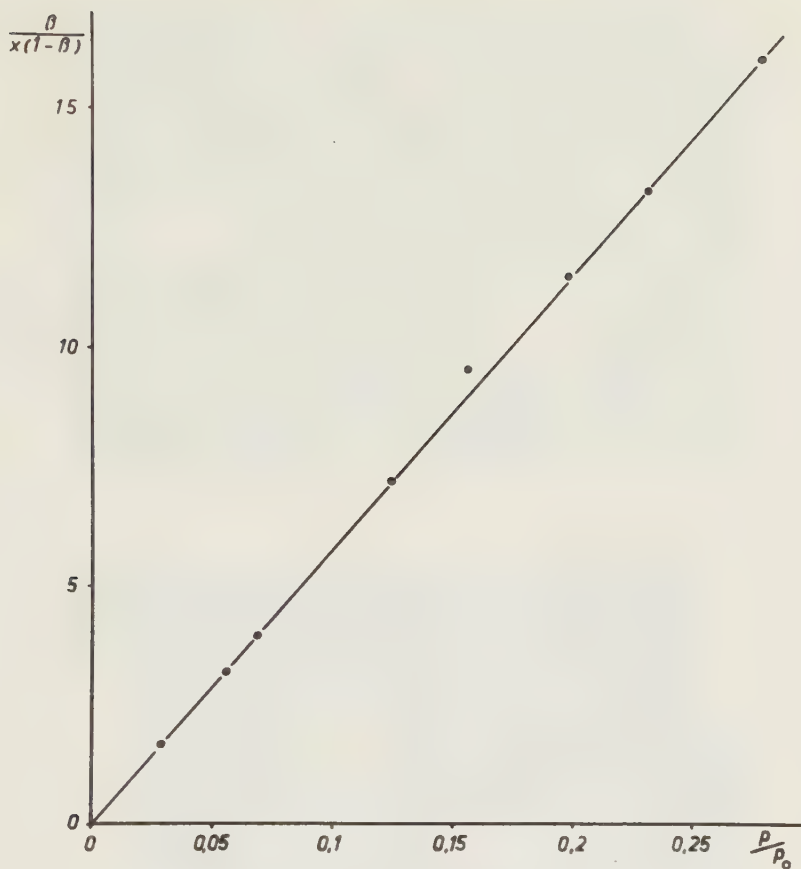


Abbildung 16: Graphische Darstellung der BET-Gleichung (8), Seite 59, mit den Meßwerten entsprechend Abbildung 12, Seite 50.

b) Abschätzung der Korngröße

Der benutzte graphitierte Ruß ist ein unporiges Pulver. Nimmt man an [77], jedes Pulverkorn hat die Gestalt einer Kugel und alle Kugeln sind gleich groß, so kann man den Durchmesser d der Kugeln leicht angeben:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot 0_m}$$

ρ : spezifisches Gewicht

$$\rho = 2,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ f. CORAX}$$

Zum gleichen Resultat kommt man, wenn anstelle der Kugeln die Pulverkörner als Würfel angenommen werden; der Durchmesser d entspricht dann der Kantenlänge.

Für CORAX ergibt sich unter diesen Voraussetzungen ein Durchmesser von

$$\underline{\underline{d = 480 \text{ Å.}}}$$

Da die Teilchen ungleichmäßig in Gestalt und Oberfläche sind, stellt der Wert eine ganz grobe Näherung dar. Aus den Elektronenmikroskopaufnahmen (Abbildung 17 und 18) geht hervor, daß dieser Wert von rund $0,05 \text{ } \mu\text{m}$ doch relativ gut mit den tatsächlichen Teilchendimensionen übereinstimmt.

Diese Abschätzung wurde durchgeführt zur Illustration und um einen Vergleich mit der Sorbatmolekülgröße zu ermöglichen.

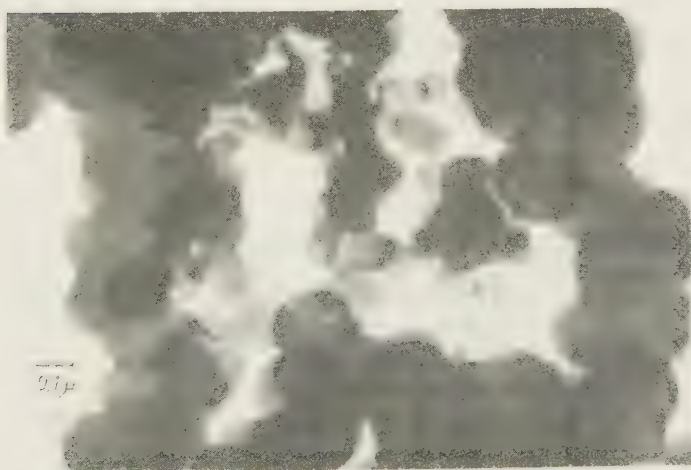
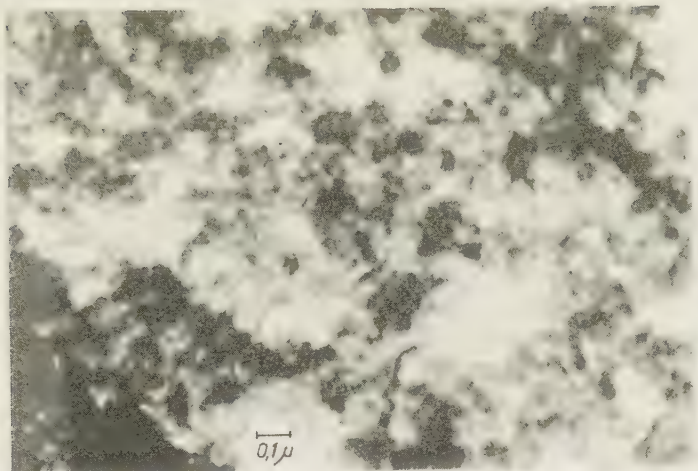


Abbildung 17 und 18: Elektronenmikroskop-Aufnahmen vom CORAX. Beide Aufnahmen erfolgten mit 40 000-facher elektronenoptischer Vergrößerung und zeigen zwei verschiedene "Ausschnitte" desselben Pulvers.

c) Bestimmung der Monoschicht von n-Undecan

Die BET-Methode sei auf das System "n-Undecan / CORAX" angewandt. Die hierzu notwendigen Meßwerte können aus den Isothermen - die aus den FID-Meßwerten hervorgingen - in Abbildung 15, Seite 58, entnommen werden.

Analog des bereits skizzierten Verfahrens (Seite 59), ist die BET-Funktion in Abbildung 19 aufgetragen. Es wurden die Meßwerte für alle 4 Temperaturen bzw. Isothermen eingetragen. Die Auswertung lieferte folgende Monosorbatschichtmengen x_m pro Gramm CORAX:

60 °C	:	x_m	=	20	mg/g
80 °C	:	x_m	=	19,6	mg/g
110 °C	:	x_m	=	19	mg/g
130 °C	:	x_m	=	19,6	mg/g .

Eine durch die Temperatur bedingte Änderung der Monoschichtmenge läßt sich in dem untersuchten Temperaturintervall nicht feststellen; die Streuung der Werte um $\pm 2,5$ % liegt innerhalb der Meßgenauigkeit.

d) Platzbedarf des n-Undecan-Moleküls

Zur groben Abschätzung des Platzbedarfs eines Moleküls auf einer Oberfläche sei angenommen, es habe die Form eines Würfels^{x)}. Der Platzbedarf F_M wäre dann

$$F_M = \left(\frac{V}{L} \right)^{\frac{2}{3}}$$

V: Molvolumen.

x) Bei der Annahme von Kugelform erhöht sich F_M um ca. 10 %

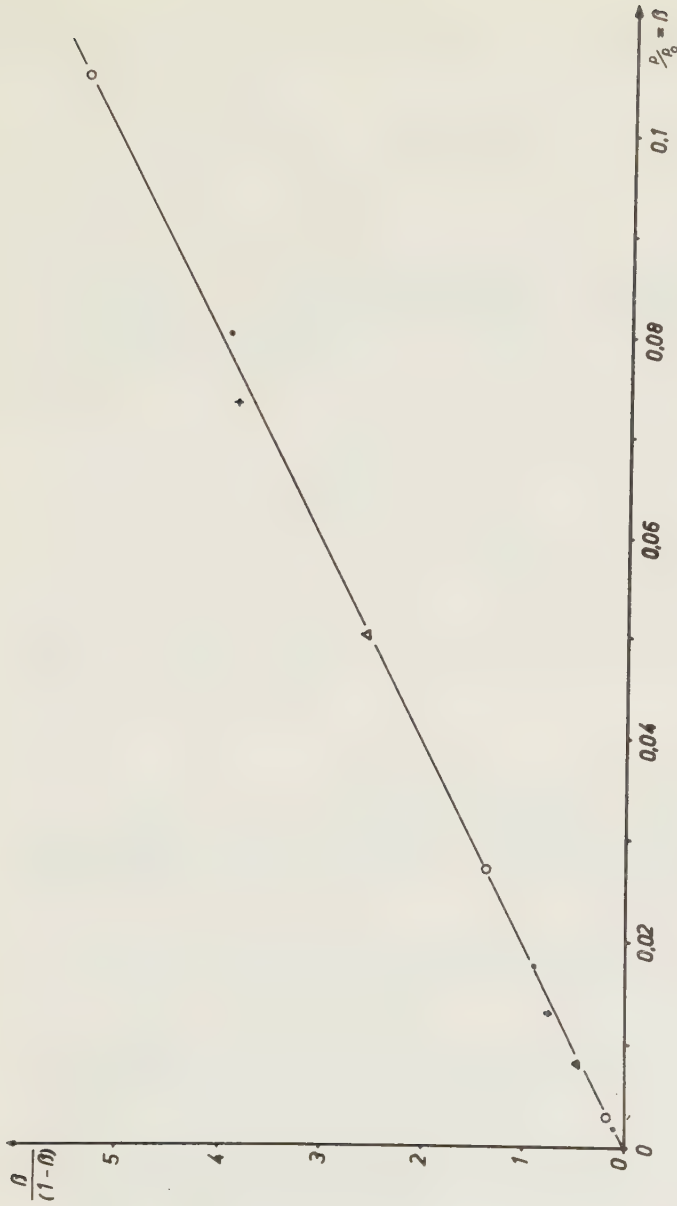


Abbildung 19: Graphische Darstellung der BET-Gleichung (8) (Seite 59) mit den Messwerten der Isothermen für n-Undecan (• 60, ○ 80, Δ 110, + 130 °C) entsprechend Abb. 15

Mit den Werten für n-Undecan würde sich ergeben:

$$F_{\text{n-Undecan}} = 50 \text{ Å}^2,$$

eine Zahl, die sicherlich zu klein ist, da hierbei die Molekülform nicht berücksichtigt wurde.

Eine exaktere Methode ist der Vergleich von spezifischer Oberfläche und Monoschichtisorbatmenge^{x)}: Mit dem anderweitig gut bekannten F_M -Wert für Stickstoff, wurde die Oberfläche des CORAX zu $O_m = 60 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Die Bestimmung der Monoschichtmenge von n-Undecan am selben Festkörper lieferte den mittleren Wert

$$x_m = 19,5 \text{ mg/g.}$$

Mit diesen beiden Zahlen folgt:

$$F_{\text{n-Undecan}} = \frac{M \cdot O_m}{x_m \cdot L} = 80 \text{ Å}^2.$$

3. Differentielle Adsorptionswärme

Zur Berechnung der differentiellen isosteren Adsorptionswärme Q_{st} bedient man sich einer der CLAUSIUS-CLAPEYRON-schen Differentialgleichung analogen Form, in der R die universelle Gaskonstante und n die Zahl der adsorbierten

x) Auch dieses Verfahren ist nicht frei von Approximationen. So wird zum Beispiel im vorliegenden Fall die Oberfläche, bestimmt bei 77 °K, mit einem x_m -Wert "kombiniert", der bei 350 °K gemessen wurde.- Sieht man von diesem Beispiel ab, so ist die Angabe "spezifische Oberfläche" und Platzbedarf eines Moleküls" ohnehin äußerst problematisch.

Moleküle bei konstant gehaltener Adsorberoberfläche ist:

$$(11) \quad Q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_n$$

Wie allgemein bekannt, werden mit derselben (formalen) Gleichung die Verdampfungsenthalpien Q_λ kompakter Substanzen berechnet. Zur Ableitung dieser Gleichung und der Verbindung der isothermen Adsorptionswärme mit anderen Arten von Adsorptionswärmen sei auf die Diplomarbeit von E. HEINE [103] und [80] verwiesen.

Die zur Berechnung der Adsorptionswärmen nach obiger Gleichung notwendigen Bestimmungselemente können sofort einem "log p, 1/T - Diagramm" entnommen werden. Für das System "n-Undecan / CORAX" (vgl. Abbildung 11, Seite 44) sind die Q_{st} -Werte in Tabelle II, im Anhang, notiert. Zur graphischen Darstellung erscheint es besonders sinnvoll, die Adsorptionswärmen gegen den Bedeckungsgrad, oder "Zahl der sorbierten Moleküllagen", das heißt Sorbatmenge x pro Monoschicht-Sorbatmenge x_m , aufzutragen.

Mit einem (mittleren) Monoschichtwert von $x_m = 19,5 \text{ mg/g}$ (vgl. Seite 64) wurde die Adsorptionswärme in Abbildung 22 wiedergegeben. Die beiden Verdampfungswärmen Q_λ^x sind nach den Meßwerten in Abbildung 5, Seite 28, berechnet worden.

Auf folgende Schwierigkeit sei hingewiesen: Die Adsorptionswärmen sind nur innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls als konstant anzusehen. Um eine exaktere Berechnung durchzuführen, hätte man alle Isosteren, einschließlich der "kompakten" Dampfdruckkurve, im selben

x) Die Unterscheidung von Q_λ für T größer und kleiner 40°C ist eine nahezu willkürliche Approximation; die tatsächliche Abhängigkeit von Q_λ von der Temperatur dürfte eine stetige Funktion sein.

Temperaturintervall aufnehmen müssen. Aus experimentellen Gründen war dies nicht möglich. Zur Auswertung mußten daher die Isosteren extrapoliert werden. Durch die Annahme $Q_{st} = \text{konst.}$ sind Approximationsfehler nicht zu vermeiden.

VI. Adsorptionswärme und BET-Theorie

Bei der kinetischen Ableitung^{x)} der "einfachen" oder " ∞ -Form" der BET-Gleichung (Gleichung 8, Seite 59) wurde unter anderem folgende vereinfachende Annahme eingeführt:

Die Verdampfungs- und Kondensationseigenschaften für die 2. und die höheren Schichten des Sorbats sind die gleichen wie an der Oberfläche der kompakten Flüssigkeit ($E_2 = E_3 = \dots = E_\lambda$).

Eine weitere Annahme über das Verhältnis gewisser Verteilungskoeffizienten^{xx)} gestattet die explizite Angabe der BET-Konstanten

$$(12) \quad c = \exp \frac{E_1 - E_\lambda}{RT} .$$

Der Term $E_1 - E_\lambda$ stellt die Differenz zwischen der Adsorptionswärme in der 1. Lage und der Kondensationswärme E_λ in der kompakten Substanz dar; $E_1 - E_\lambda$ wird als Netto-Adsorptionswärme bezeichnet.

Die ∞ -Form der BET-Gleichung beschreibt die Isothermentypen II und III, wie sie schematisch in Abbildung 20 auf der nächsten Seite gezeigt sind. Für die Gestalt der

x) Es sind verschiedene Arbeiten publiziert [80], in denen eine statistische Ableitung gegeben wird.

$$xx) \quad a_i p s_{i-1} = b_i s_i \cdot e^{E_i/RT}, \quad i = 1, 2, \dots ;$$

diese Beziehung drückt den Gleichgewichtszustand (verdampfen / kondensieren) zwischen der i-ten und i-1-ten Schicht aus. Die "weitere Annahme" betrifft die Konstanten; sie lautet:

$$\frac{a_1 \cdot b_2}{a_2 \cdot b_1} = 1$$

Isothermen - also, ob insbesondere Typ II oder III beschrieben werden soll - zeichnet die Konstante c verantwortlich. Für $c \leq 2$ erhält man Typ III, für $c > 2$ Typ II. Ist $E_1 \gg E_2$, also die Konstante c groß, so werden die 2. und höheren Schichten nicht belegt, solange die 1. Lage nicht vollständig ausgefüllt ist^{x)}. Für diesen Fall liefert die BET-Methode die zuverlässigsten Resultate.

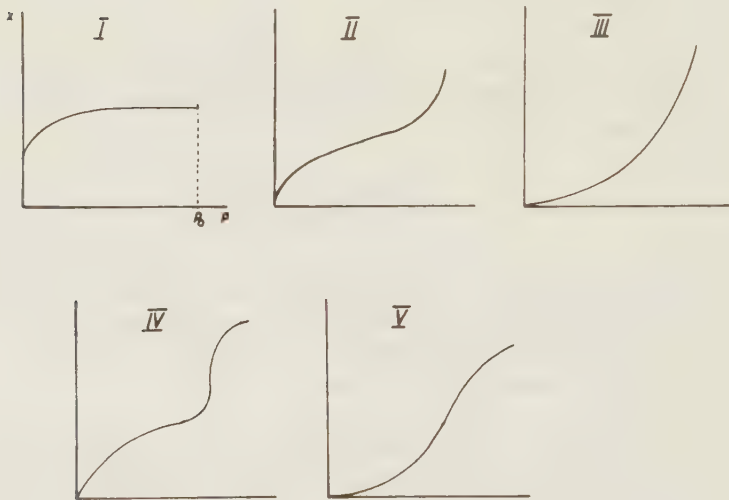


Abbildung 20: Schematische Darstellung der fünf möglichen Adsorptionsisothermen-Typen nach BUNAUER [81]

Diese skizzierten Betrachtungen seien nun auf die Messungen von "n-Undecan / CORAX" angewandt. - Die Isothermen in Abbildung 15, Seite 58, zeigen eindeutig die Zugehörig-

x) Die BET-Theorie geht davon aus, eine ganz bestimmte Anzahl von fixierten Sorptionsplätzen ist "vorbestimmt".

keit zum Typ II ^{x)} (Es ist zu beachten, daß die Abszisse logarithmisch geteilt wurde.). Die graphische Darstellung, Abbildung 19, Seite 65, dieser Meßwerte in Form der BET-Funktion zeigt, die Gerade läuft durch den Nullpunkt, woraus folgt:

$$\frac{1}{c \cdot x_m} \ll 1 \quad \text{bzw.} \quad c \gg 1.$$

Die Gleichung (8), Seite 59, reduziert sich dadurch auf

$$\frac{\beta}{x(1-\beta)} = \frac{\beta}{x_m},$$

so daß eine Bestimmung von c aus diesen Daten nicht möglich ist^{xx)}.

Wenn das bisher besprochene Modell und die daraus gezogenen Folgerungen auf die hier vorliegenden Experimente sinnvoll anwendbar sein sollen, so muß:

Die isostere Verdampfungswärme beziehungsweise Enthalpie

- a) im Bereich, bei der die Monoschicht bereits besetzt ist, etwa gleich der Verdampfungswärme der kompakten Substanz sein,
- b) beim Übergang von der Monoschicht in die 2.Schicht einen merklichen Sprung aufweisen,
- c) bei Bedeckungsgraden kleiner als 1, konstant bleiben.

x) desgleichen auch die Stickstoff-Isotherme in Abbildung 12, Seite 50.

xx) In diesem Zusammenhang sei auf Untersuchungen von I. HALÁSZ und G. SCHAY [97] hingewiesen.

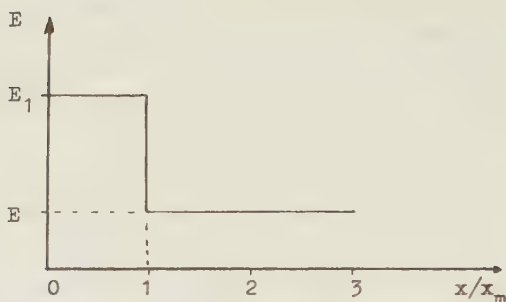


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Verdampfungswärme in Abhängigkeit von der Zahl der sorbierten Schichten

Vergleicht man die "spekulative" Darstellung in Abbildung 21 mit den Meßwerten aus Abbildung 22, auf der nächsten Seite, so ist die Übereinstimmung - bis auf Punkt c) - befriedigend.

Der Abfall der Verdampfungswärme im Bereich $x/x_m < 1$ ist dadurch zu erklären: Die Konzentration der Sorbatmoleküle auf der Oberfläche nimmt immer weiter ab; damit entfallen im gleichen Maße die - in der Theorie nicht berücksichtigten - Wechselwirkungskräfte zwischen den Sorbatmolekülen.

Setzt man die Meßwerte $Q_{st,max} \approx 20$ kcal/Mol und $Q_A \approx 12$ kcal/Mol bei einer (mittleren) Temperatur von $T = 370$ °K in die Gleichung (12), Seite 69, ein, so erhält man für die BET-Konstante $c = 1,2 \cdot 10^4$. Dies zum Vergleich mit der auf Seite 71 erfolgten qualitativen Angabe.

In der BET-Theorie steckt ferner die Annahme, daß die Oberfläche homogen, d. h. das energetische Adsorptionspotential ist an jeder Stelle der Oberfläche gleich groß. Im allgemeinen wird dies bei Festkörpern nicht der Fall sein [82].

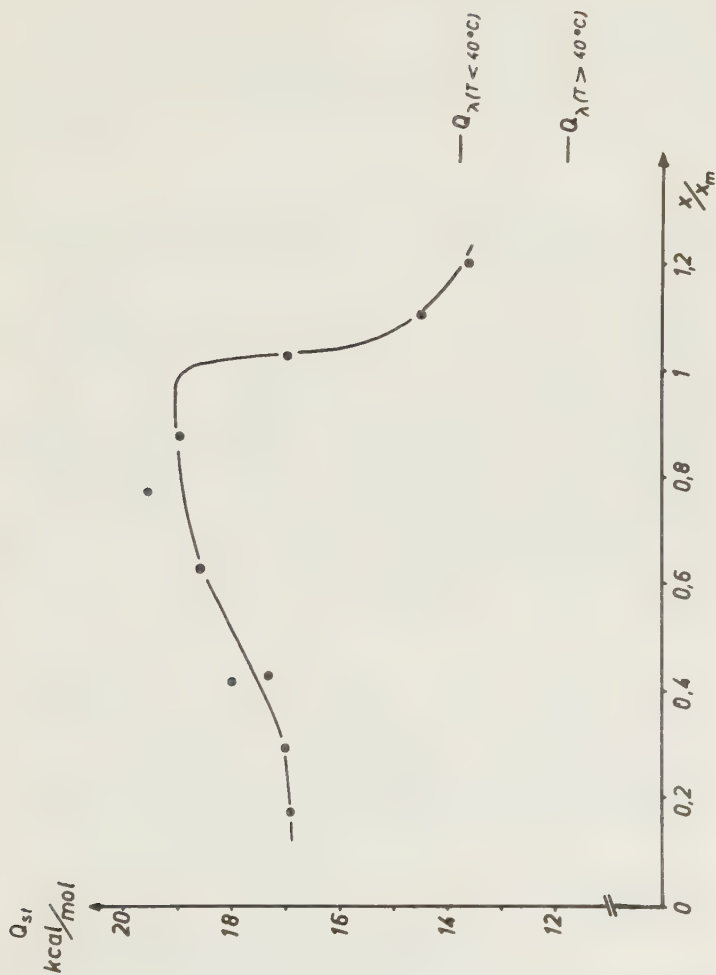


Abbildung 22: Isostere Verdampfungsenthalpie von n-Undecan, das auf CORAX, ein graphitierter Ruß, adsorbiert wurde, in Abhängigkeit von der relativen Schichtstärke (x_m : Monoschicht-Sorbatmenge)

Durch geeignetes Graphitieren kann man bei Ruß erreichen, daß die Oberfläche weitgehend homogen wird. BEEBE und YOUNG [85] zeigten, wie durch Erhöhung der Graphitierungstemperatur die Kristallite größer [86] wurden und zugleich die Kurven "Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung" sich in charakteristischer Weise änderten. Auch bei dem hier untersuchten CORAX dürfte es sich um einen Ruß mit weitgehend homogener Oberfläche handeln.

Trotz verschiedener Methoden und zahlreicher Theorien, insbesondere der BET-Theorie, ist die Monoschicht-Bestimmung noch immer unbefriedigend. In diesem Zusammenhang weist GREGG [77a] darauf hin: Die Funktion "Sorbatmenge in Abhängigkeit von der isosteren Verdampfungswärme" ist zur Bestimmung der Monoschicht-Sorbatmenge als "direktes Meßverfahren" gut geeignet. Die Verdampfungswärme fällt nahezu auf den Wert der Kondensationswärme der kompakten Substanz bei Beginn der Ausbildung der zweiten Schicht [87-89] ab. GREGG bedauert, daß diese Art der Bestimmung an der Schwierigkeit und Ungenauigkeit der (bisher bekannten) Methoden im allgemeinen scheiterte.

VII. Zur Theorie der Adsorption

=====

Es sei ein Adsorptionssystem, bestehend aus Adsorbens und Adsorbend, betrachtet. Wie sieht die Gleichgewichtsverteilungskurve, zum Beispiel die Isotherme, für dieses System aus? Ist es möglich nur aufgrund von atomistischen Strukturangaben der beiden Partner, d. h. von Adsorbens und Adsorbend, quantitative Aussagen zu machen?

Diese Fragen beinhalten zwei Wünsche: Aussagen ohne Experiment zu gewinnen und - Einblick in den "inneren Mechanismus" des Adsorptionsphänomens zu erhalten.

"Ohne Experiment" auszukommen - was hier bedeuten soll: ohne Aufnahme von Adsorptionskurven - heißt, erheblichen Arbeits- und Zeitaufwand einsparen. Ganz oder überwiegend von der Empirie ausgehend, kennt man in der Adsorptionsphysik eine ganze Reihe von Systemen, bei denen das "makroskopische Adsorptionsgesetz"^{x)} mathematisch fixiert und in guter quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment steht. Liegt ein gewisses Erfahrungsmaterial von einer Stoffklasse, zum Beispiel Paraffine, an einem bestimmten Adsorber, zum Beispiel Aktivkohle, vor, so kann man mit Hilfe des "Adsorptionsgesetzes" die Adsorptionskurven für andere Glieder einer homologen Reihe mit ausreichender Näherung angeben. Eine ähnliche Möglichkeit besteht mitunter für verschiedene Adsorbentien, zum Beispiel Aluminiumoxide verschiedener spezifischer Oberfläche, für einen bestimmten Adsorbenten, zum Beispiel Stickstoff [97], Adsorptionsisothermen zu berechnen.

Damit sind die sehr engen Grenzen einer rein rechnerischen Voraussagemöglichkeit grob umrissen.

^{x)} z.B. entsprechend einer Isothermenform der BRUNAUERSchen Systematik (vgl. Abb. 20, Seite 70)

Das Experiment liefert zum Beispiel eine Adsorptionsisotherme, die ihrerseits wieder durch einen mathematischen Ausdruck mehr oder weniger gut repräsentiert wird. So kennt man eine ganze Reihe von "Adsorptionsgesetzen", wie von LANGMUIR [98], HARKINS und JURA [99], BRUNAUER, EMMETT und TELLER [84]. Für jedes dieser Adsorptionsgesetze existiert mindestens eine, häufig mehrere, atomistische Erklärungen. Für ein und dasselbe Phänomen, repräsentiert durch denselben mathematischen Ausdruck, werden mitunter zwei Modelle benutzt^{x)}, die von prinzipiell anderen Voraussetzungen ausgehen - und die Aussagen führen zum selben Endresultat. Also, muß zumindest eines der Modelle den tatsächlichen Verhältnissen nicht gerecht werden.

Ansatzpunkt vieler theoretischer Behandlungen des Adsorptionsproblems bilden naturgemäß die Wechselwirkungskräfte zwischen den Elementarbausteinen. Eine Lösung des Problems wäre mittels der Quantenmechanik möglich, denn die Wellenfunktion beschreibt das Verhalten von Kernen und Elektronen eines Systems von Atomen, Ionen oder Molekülen und berücksichtigt sämtliche Wechselwirkungen (gleichzeitig). Kompliziertheit und Rechenaufwand sind dabei so groß, daß die Quantenmechanik zur geschlossenen Lösung eines Adsorptionsproblems bisher nicht eingesetzt wurde.

Wesentlich einfacher ist es, die verschiedenen Arten von Wechselwirkungskräften so zu behandeln, als ob sie voneinander unabhängig wären. Zur Lösung von Teilproblemen, wo also insbesondere Dispersions- und abstoßende Kräfte voneinander getrennt berechnet werden, ist die Quantentheorie von verschiedenen Forschern [80a,94] mit gutem Erfolg eingesetzt worden. Bisher liegen etwa 150

- - - - -
x) So wurde die Isothermengleichung von LANGMUIR einerseits unter der Annahme von diskreten Adsorptionsplätzen [100] abgeleitet, andererseits der Adsorptionsfilm als zweidimensionales frei bewegliches Gas behandelt [101,102].

Veröffentlichungen^{x)} vor, die sich mit dem Problem eingehend befassen.

Eine befriedigende Lösung, die vorerst als endgültige Antwort auf die eingangs gestellten Fragen hingenommen werden könnte, scheint sich bis jetzt noch nicht herauskristallisiert zu haben. Die eine oder andere Theorie zu bevorzugen, erscheint deplaziert: So ist die Übereinstimmung von (theoretisch) berechneten Sorptionswerten mit Meßdaten noch kein Qualitätsmaß für eine Theorie, denn das treffende Ergebnis kann auf eine besonders günstige zufällige Fehlerkompensation zurückzuführen sein [95].

Ausgangspunkt für die Beschreibung von einfachen, an Graphit adsorbierten, nichtpolaren Molekülen bildete, unter anderen bei BARRER [93] das LENNARD-JONES "6, 12 -Potential". Die Moskauer Schule^{x)} um KISELEV [89-91] zeigten in umfangreichen Studien, daß auch die Wechselwirkungskräfte Dipol-Quadrupol und Quadrupol-Quadrupol miteinzuschließen seien. Dies führt zu einem Ausdruck für die Dispersionsenergie E'

$$E' = - C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} ,$$

wobei r der Abstand zwischen zwei Atomen ist. Die Konstanten C_1 , C_2 , C_3 wurden nach der KIRKWOOD-MÜLLER-Formel [94] berechnet, die unter anderem die diamagnetischen Suszeptibilitäten der Atome berücksichtigt. Als abstoßendes Kraftpotentialgesetz benutzten KISELEV und Mitarbeiter entweder eine Exponentialfunktion oder eine Potenz des Abstandes r ;

^{x)} Eine Literaturzusammenstellung ist in [80a] gegeben, ferner sei auf [89-91] verwiesen.

^{xx)} Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR und Adsorptionslaboratorium der Moskauer Lomonosov Universität

beide Formen ergaben in etwa übereinstimmende Resultate (vgl. Fußnote auf der nächsten Seite). Wie in sinnvoller Art Summation und Integration über die einzelnen Partner (Atome, Molekülgruppen, o.ä.) durchgeführt wurde, dazu sei auf die Literatur [91] verwiesen.

Bei größeren Molekülen, die aus Atomgruppen oder Segmenten einer Kohlenstoffkette bestehen, wurde die Adsorptionsenergie additiv aus den individuellen Zentren i zusammengesetzt

$$(13) \quad E = \sum_i E_i .$$

Wie BARRER [93] als erster ausführlich behandelte, sind bei dem hexagonalen Graphitgitter drei verschiedene Plazierungen der sorbierten Moleküle möglich. Die Berechnungen ergaben [90,91], daß die energetischen Abweichungen der einzelnen Positionsmöglichkeiten etwa 30 % betragen können. Ein Vergleich von Meßwerten mit berechneten Adsorptionswärmen zeigt: Die Meßwerte liegen innerhalb der drei möglichen "Stellungswerte" und stimmen recht gut (ca. $\pm 5\%$) mit dem arithmetischen Mittelwert, gebildet aus den drei "Stellungswerten", überein.

Gleichung (13) beinhaltet, angewandt auf Alkane, die additive Zusammensetzung der Energie der CH_3 - und CH_2 -Gruppen

$$E = 2 \cdot E_{\text{CH}_3} + (n - 2) E_{\text{CH}_2} = 2 \cdot (E_{\text{CH}_3} - E_{\text{CH}_2}) + n E_{\text{CH}_2}$$

$$(14) \quad E = a + b \cdot n,$$

wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome eines Moleküls ist.

Für Alkane, die auf eine unbedeckte ($x/x_m = 0$) Graphit-
oberfläche aufgebracht werden, errechneten KIESELEV und
Mitarbeiter

$$(15) \quad -E = 0,85 + 1,88 \cdot n \quad [\text{kcal/Mol}],$$

ein Wert, der mit zahlreichen Experimenten in recht
guter Übereinstimmung^{x)} steht.

Für die hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen
am System "n-Undecan / CORAX" liefert Gleichung (15)

$$-E = 20,5 \text{ kcal/Mol} .$$

Aus Abbildung 22, Seite 73, kann man für die isostere
differentielle Adsorptionswärme einen Wert von 17 kcal/Mol
entnehmen.- Die Korrektur, in der Größe von RT , beim
Übergang vom E-Wert zur Adsorptionseenthalpie sei vernach-
lässigt.

Die experimentelle Bestimmung der Adsorptionswärme an der
Stelle $x/x_m = 0$, also bei nackter Oberfläche, ist proble-
matisch. Recht gut bewahrt hat sich, die Kurve "Adsorp-
tionswärme gegen Bedeckungsgrad" von dem Punkt $x/x_m = 0,5$
gegen $x/x_m = 0$ zu extrapolieren.

Die Zunahme der Adsorptionswärme mit wachsender Bedeckung,
das heißt für $x/x_m \rightarrow 1$, kann durch die Wechselwirkungs-
energie der adsorbierten Moleküle untereinander erklärt
werden. Da die Abstände relativ groß sind (r etwa $10 \text{ \AA}$),

x) Bei Berechnung der Potentiale der abstoßenden Kräfte
wurde das Exponentialgesetz benutzt. Die E-Werte schei-
nen die Tendenz für höhere n-Zahlen (> 5) zu zeigen,
etwas zu kleine Werte - verglichen mit experimentell
ermittelten Daten - zu liefern. Wurde dagegen ein
Potenzgesetz benutzt [91], so lagen die Energiewerte
etwas zu hoch.

die Dispersionskräfte der N unmittelbar benachbarten Atome zu berücksichtigen, wodurch die Energie E (zum Beispiel Gleichung 14) durch einen Term korrigiert wird

$$E'' = E - NCr^{-6} ,$$

worin C die Dispersionskonstante des Adsorbens ist, r ist der Abstand der Zentren der adsorbierten Moleküle bei einem bestimmten Bedeckungsgrad. Nach KISELEV [89] soll dieser Term bei $x/x_m = 0,5$ im allgemeinen kleiner als 5 % von E sein. - Zum Vergleich: Meßwert von n-Undecan bei $x/x_m = 1$, $Q_{st} = 19$ kcal/Mol .

VIII. A u s b l i c k

1. Dampfdruckmessungen

Bei den Dampfdruckmessungen an kompakten organischen Substanzen werden sich weitere Bemühungen dahingehend erstrecken, in Bereiche vorzustoßen, die - insbesondere der Massenspektroskopie - schwer zugänglich sind, wie höhermolekulare Stoffe bei kleinen Drucken. Gewisse Fortschritte bezüglich der Meßgenauigkeit im Bereich der kleinsten, mit dem FID meßbaren, Drucke (ca. 10^{-5} Torr) werden erreichbar sein.

Massenspektrometer und ähnliche, zugleich qualitativ analysierende, Anlagen werden - ohne Rücksicht auf den Anschaffungspreis - dem sinnvollen Ausbau der FID-Methode enge Grenzen setzen. In Sonderfällen werden radiochemische Verfahren sicherlich auch bei Dampfdruckmeßproblemen die Grenzen der Empfindlichkeit versetzen.

2. Absoluteichung

Die Absolutmessung von Dampfdrücken mit dem FID stößt dann auf Schwierigkeiten, wenn der Fehler unter ca. $\pm 5\%$ liegen soll. Es sei daher eine Methode zur Absoluteichung vorgeschlagen:

Die Sorbatmenge - Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt - ist für unporige Festkörper eine eindeutige Funktion von Druck und Temperatur. Einmal wird die spezifische Sorbatmenge auf einer Sorptionswaage^{x)} bestimmt.

x) vgl. Kap. IV, 4, Seite 45 ff

Dann wird am gleichen Festkörper, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, die Adsorption in der FID-Mitföhrungsanlage durchgeföhrt. Die sorbierte spezifische Sorbatmenge muß dieselbe sein. Der Dampfdruck beziehungsweise der Response kann zum Beispiel aus Gleichung (2a) oder (4a), Seite 11, berechnet werden.

3. Adsorptionsuntersuchungen

Der Schwerpunkt weiterer Studien und zugleich das Hauptanwendungsgebiet ist die Adsorptionsphysik.

a) Gleichgewichte

Die FID-Mitföhrungsmethode liefert unmittelbar Adsorptionsisothermen und damit Adsorptionswärmen. Differentielle Adsorptionswärmen sind bisher nur an relativ wenigen Systemen gemessen worden.

Die Sorptionswärme ist einer der Prüfsteine für die theoretisch ermittelte "innere Natur der Adsorptionskräfte". - Bei den im vorhergehenden Kapitel (VII) besprochenen Alkanen dürfte die Gleichung (14), Seite 78, für lange Kohlenwasserstoffketten die Energie nicht richtig wiedergeben, da der C - C - Abstand nur näherungsweise [92] mit dem Graphitgitter übereinstimmt. Also können die Abstände von den Zentren der Segmente eines Alkanmoleküls gegenüber den Graphitgitteratomen nicht alle gleich sein. Ein Umstand, würde man ihn in den Rechnungen berücksichtigen, der die ohnehin nicht einfache Kalkulation noch erheblich weiter belastet. Exaktes experimentelles Material über langkettige (n größer 10) aliphatischer Verbindungen zu schaffen, dürfte eine lohnende Aufgabe sein.

Es liegen nur sehr wenige Angaben über die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Temperatur vor. - In den Theorien ist die Temperaturabhängigkeit der Energie nicht explizit angegeben; sie steckt implizit in Abstandswerten, Dispersionskonstanten und ähnlichen Größen. Der Einfluß dieser Werte bezüglich der Temperaturabhängigkeit ist vermutlich vernachlässigbar klein. Wesentlich größer - mit hoher Wahrscheinlichkeit - ist die Änderung der Lage der adsorbierten Moleküle auf dem Graphitgitter. Die zu erwartenden Meßeffekte liegen in der Größenordnung von einigen Prozenten des Energiewertes. Ob die Meßgenauigkeit der FID-Anordnung dazu, d. h. zum Studium dieser Temperatureffekte, ausreicht, müssen weitere Untersuchungen klären.

b) Dynamische Prozesse

Die FID-Mitführungsmethode bietet die Möglichkeit dynamische Sorptionsvorgänge zu studieren. Hierbei sei an die Bestimmung von Adsorptionsgeschwindigkeiten und Durchbruchisoplanen [107,108] gedacht; kurz Größen, die von den in Abbildung 7, Seite 36, gezeigten Be- oder Entladungskurven einer Adsorberpatrone^{x)} ihren Ausgang nehmen.

Mit einem Vorstoß in dieser Richtung wäre auch eine engere Verbindung zur Gaschromatographie geschaffen, von der beide Disziplinen - Adsorptionsphysik und technische Gaschromatographie - profitieren dürften.

x) Einige in dieser Richtung zielende informative Untersuchungen zeigten z.B. bereits, daß die Dimensionen der benutzten Patronen (vgl. Seite 14) bezüglich einer schnellen Beladung nicht optimal gewählt waren. Der Massentransport durch Diffusion innerhalb der Patrone ist zu groß.

IX. Zusammenfassung

=====

Es wird eine Methode beschrieben, mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) kontinuierlich kleine Dampf- oder Sublimationsdrücke (Partialdrücke) organischer Substanzen bei Atmosphärendruck absolut zu messen.

Mit der neuen Meßtechnik wurden - zur Erprobung und Entwicklung - Dampfdruck-Temperaturkurven von einigen Kohlenwasserstoffen im Bereich von 10^{-3} bis 1 Torr aufgenommen.

Nach dieser Methode können Gleichgewichtsdampfdrücke über sorbierten Schichten gemessen werden. Die experimentelle Lösung des Problems wird eingehend dargelegt und zugleich die homogene Aufbringung von dünnen Schichten (Größenordnung: 1 Moleküllage) auf Festkörper, zum Beispiel einem Pulver, beschrieben. - Diese Methode, angewandt auf Messungen: Dampfdruck in Abhängigkeit von adsorbierter Schichtstärke und Temperatur, liefert unmittelbar Adsorptionsisothermen; daraus folgt, die differentielle Adsorptionswärme ist sofort angebar.

Auf graphitisiertem Ruß wird n-Undecan adsorbiert. Dieses System wird nach verschiedenen Richtungen untersucht, wie: Dampfdruckerniedrigung infolge Adsorptionskräften, spezifische Oberfläche des Rußes, Molekelplatzbedarf.

Es werden Hinweise auf Theorien gegeben, die Adsorptionsprozesse behandeln. Dabei wird besonders der Adsorber "graphitierter Ruß" (Vorteil: besonders homogene Oberfläche und Gitterstruktur) diskutiert. Eine Formel für die Berechnung der Adsorptionswärme wird auf n-Undecan angewandt.

X. A n h a n g

=====

Häufig verwendete Symbole

g	Masse des Sorbends im Volumen v
I	Ionenstrom des FID = Detektorsignal
M	Molekulargewicht des Sorbends oder der Substanz in der Gasphase
n	Zahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül
p	Druck
p_s	Partialdruck
p_o	Sättigungsdruck der kompakten Substanz
r_M	Response (allgemein) [Coulomb/Gramm Substanz]
r	Response [Coulomb/Gramm Kohlenstoff]
t	Zeit
T	absolute Temperatur
v	Volumen
x	Sorbatmenge pro Gramm Sorbens
x_m	Sorbatmenge einer Monoschicht pro Gramm Sorbens

T a b e l l e II

Nr.	I T_1 [°C]	II T_2 [°C]	x [mg/g]	Dampfdruck [Torr] bei			
				60 °C	80 °C	110 °C	130 °C
1	kompakt		--	4	11	41	90
2	34	51	23,5	1,1	3,5	15	38
3	22,5	60	21,5	$3,2 \cdot 10^{-1}$	1,15	5,7	15
4	22,5	80	20	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	2,1	6,6
5	22,5	110	17	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	1,15
6	22,5	130	15	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$
7	22,5	150	12	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
8	22,5	165	8,1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
9	22,5	172	8	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
10	22,5	180	5,7	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
11	22,5	200	3,3	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Tabelle II (Fortsetzung)

Nr.	x/x_m	relativer Dampfdruck p/p_0 bei				Q_{st} [kcal] [Mol]
		60 °C	80 °C	110 °C	130 °C	
1		1	1	1	1	13,8 11,9
2	1,2	$2,75 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$3,66 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	13,6
3	1,1	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$	14,5
4	1,02	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	17
5	0,87	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	19
6	0,77	$4,75 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	19,6
7	0,62	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	18,6
8	0,42	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	17,3
9	0,41	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	18
10	0,29	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	17
11	0,17	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	16,9

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

Dampfdruckmeßverfahren

- [1] P. Benedek und L. Müller: Vorträge zum 4. Symposium
über Gaschromatographie, Mai 1963 in Leuna,
Seite 1
- [2] W.G. Brombacher: Bibliography and Index on Vacuum
and Low Pressure Measurement, National Bureau
of Standards, Monograph 35 (1961)
- [3] K. Diels und R. Jaeckel: Leybold Vakuum-Taschenbuch,
2. Aufl. 1962, Springer-Verlag, Berlin,
Göttingen, Heidelberg, S. 96
- [3a] ibid.: S. 214
- [4] S. Dushman: Scientific Foundation of Vakuum Tech-
nique, 2. Ed. 1961, John Wiley & Sons, Inc.,
New York, London, p. 220
- [5] G. Mönch: Neues und Bewährtes aus der Hochvakuum-
technik, 1959, Verlag VEB, Knapp, Halle
- [6] G. Mönch: Hochvakuumtechnik, 2. Aufl. 1950,
R. Lang Verlag, Pössneck, S. 185
- [7] A. Weissberger (Edit.): Technique of Organic
Chemistry, Vol I, 3. Ed. 1959, Interscience
Publ., New York, London, p. 401
- [8] A.R. Ubbelohde: Trans. Faraday Soc. 34, 282 (1938)
- [9] M. Knudsen: Ann. Physik 29, 179 (1909)
- [10] A. Herlet und G. Reich: Z. angew. Physik 9, 14 (1957)
- [11] H. Hoyer und W. Peperle: Z. Elektrochemie
161, 61 (1958)
- [12] W. Fischer und R. Gewehr: Z. Anorg. allg. Chem.
209, 17 (1932)
- [13] H.v. Halban und K. Siedentopf: Z. angew. Chem.
40, 661 (1927)
- [14] A.C. Werner: Ind. Eng. Chemistry 44, 2736 (1952)

Flammenionisationsdetektor

- [15] E. Heftmann: Chromatography, 1961, Reinhold Publ. Corp., New York, Chapman and Hall Ltd. London, p. 197, 683
- [16] R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase
I. Teil, Gaschromatographie, 1960
II. Teil, Kapillar-Chromatographie, 1961
Bibliographisches Inst., Mannheim
- [16a] *ibid.*: II. Teil, S. 97
- [17] R. Kaiser: Gaschromatographie, Theorie, Apparaturen, Anwendung, 1960, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest u. Portig KG, Leipzig, S. 88
- [18] P.G. Jeffery and P.J. Kipping: Gas Analysis by Gas Chromatography, 1964, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, p.69
- [19] D. Ambrose and B.A. Ambrose: Gas Chromatography, 1961, George Newnes Ltd, London, p. 61
- [20] A.I.M. Keulemans: Gas Chromatography, 1959, Reinhold Publishing Corp., New York (Angaben zum FID nur in der deutschen, zugleich erweiterten, Übersetzung [21].)
- [21] A.I.M. Keulemans: Gas-Chromatographie, übersetzt und bearbeitet von E. Cremer, 1959, Verlag Chemie Weinheim, Bergstraße, S. 87
- [22] R.L. Pecsok: Principles and Practice of Gas Chromatography, 1959, Chapman and Hall, London, p. 132
- [23a] J.G. McWilliam and R.A. Dewar: Gas Chromatography, Symposium Edingurgh 1957, Edit. D.H. Desty, 1958, Butterworths Sci. Publ., London, p. 142
- [23b] *ibid.*: Nature 181, 760 (1958)
- [24] W. Nel and V. Pretorius: Nature 181, 177 (1958)
- [25] Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd.: Brit. Pat. 838,189; date appl. 2.7.58 - Anal. Abstr. 7, 10, 4565 (1960)
- [26] A.E. Thomson: J. Chromatog. 2, 148 (1959)
- [27] L.S. Ettre and H.N. Candy: Chem. in Canada 12, 34 (1960)

- [28] E. Jantzen und H. Oertel: Fette, Seifen, Anstrichmittel 62, 1004 (1960)
- [29a] R.D. Condon, P.R. Scholly and W. Avergill: Gas Chromatography 1960, Edinburgh Symp. 1960, Edit. R.P.W. Scott, Butterworths 1960, p. 30
- [29b] D.H. Desty, C.J. Geach and A. Goldup: *ibid.* p. 46
- [30] R.R. Arndt and W.J. Nel and V. Pretorius: J. S. African Chem. Inst. 12, 69 (1959); J. Appl. Chem. (London) 10 (4), Abstr. i-426 (1960)
- [31] X X : Oil Gas J. 58, 59 (1960); Chem Eng. News 38, 65 (1960)
- [32] I. Halász und G. Schreyer: Chem. Ing. Technik 32, 675 (1960)
- [33] G. Schreyer: Dissertation Univ. Frankfurt a. M. (1961)
- [34] I. Halász und W. Schneider: Anal. Chem. 33, 978 (1961)
- [35] J. Jentzsch und K. Friedrich: Z. anal. Chem. 180, 96 (1961)
- [36] W.J. Murray and A.P. Williams: Analyst 86, 849 (1961)
- [37] L.T. Bradlex and W.E. Falconer: J. Sci. Instr. 40, 606 (1963)
- [38] H. Brudereck, W. Schneider und I. Halász: Anal. Chem. 36, 461 (1964)
- [39] L. Ongkiehong: Gas Chromatography 1960, Edinburgh Symp. 1960, Ed. R.P.W. Scott, Publ. Butterworths, p. 7
- [40] H. Eyring: Submicrogram Experimentation, 1960 Symp. at Arlington, Vorg., Ed. Cheronis, Interscience Publishers, p. 342
- [40a] J. Mitchell: *ibid.* p. 201
- [41] J.C. Sternberg, W.S. Gallaway and D.T.L. Jones: Gas Chromatography 1961 Symp., Ed. N. Brenner, J.E. Callen and M.D. Weiss, Academic Press, New York, London, 1962, p. 231
- [42] J. Novak and J. Janak: J. Chromatog. 4, 249 (1960)
- [43] I.G. McWilliam: J. Chromatog. 6, 110 (1961)

- [44] L.S. Ettre: J. Chromatog. 8, 525 (1962)
- [45] M.G. Burnett and P.A.T. Swoboda: Anal. Chem. 34, 1162 (1962)
- [46] F.H. Huyten, G.W.A. Rijnders and W.v. Beersum: Gas Chromatography 1962, Symp. Hamburg June 1962, Ed. M. van Swaay, Butterworths, London, p. 335

Strömungsmesser

- [47] H. Lux: Anorganische Experimentierkunst, 1954 J.A. Barth, Leipzig
- [47a] *ibid.*: S. 429
- [48] siehe [16]: a) I. Teil, S. 88
b) II. Teil, S. 41
- [49] J. Heinrichs, Messgerätebau, Köln: Berechnungsverfahren für Durchflußmeßgeräte nach dem Schwebekörperprinzip, 1964, Druckschrift 100
- [50] W. Simson und G.H. Lyssy: Microchim Acta 1, 113 (1960)
- [51] C.F. Gerald: Ind. Eng. Chemistry 44, 233 (1952)

Mitführungsmethode

- [52] H.K. Hofmeister, R.v. Haeseler und O. Glemser: Z. Elektrochemie 513 (1960)
- [53] A.N. Nesmeyanov, Ed. R. Gray: Vapor Pressure of the Chemical Elements, 1963 Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, London, New York, p. 34

Dampfdruck organischer Substanzen

- [54] Landoldt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen,
Springer Verlag, Berlin
- [54a] ibid.: II. Bd., 2. Teil, Bandteil a, 6. Aufl. 1960,
S. 159
- [55] Ullman: Encyklopädie der technischen Chemie,
Urban u. Schwarzenberg, München
- [56] Koglin: Kurzes Handbuch der Chemie, 1951/54,
Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen
- [57] D'Ans - Lax: Taschenbuch f. Chemiker und Physiker,
1949, Springer Verlag, Berlin
- [58] International Critical Tables, McGraw-Hill Book Corp.
New York and London
- [59] C.D. Hodgman, R.C. Weast, R.S. Shankland and
S.M. Selby: Handbook of Chemistry and Physics,
44. Ed. 1961, Cleveland, Ohio
- [60] N.A. Lange: Handbook of Chemistry, 1961
McGraw-Hill, London
- [61] F.D. Rossini, R.M. Braun and G.C. Pimentel:
Selected Values of Physical and Thermodynamic
Properties of Hydrocarbons and Related Com-
pounds, Pittsburgh, Pennsylvania, 1953,
Carnegie Press
- [62] B.F. Nikolski: Handbuch des Chemikers, Verlag
Technik, Berlin
- [63] T.E. Jordan: Vapor Pressure of Organic Compounds,
1954, Interscience Publishers, New York
- [64] W. Utermark: Schmelzpunkttabellen organischer
Verbindungen, 1951, Akademie Verlag, Berlin
- [65] J. Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure
Organic Compounds, 1950, Elsevier Publ. Corp.,
New York
- [65a] ibid.: p. 108
- [66] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie,
Springer Verlag, Berlin
- [67] R.S. Bradley and T.G. Cleasby: J. Chem. Soc. 1690
(1953)

- [68] D.R. Stull: Ind. Eng. Chem. 39, 517 a. 540 (1947)
- [69] A.C. Werner: Ind. Eng. Chem. 44, 2736 (1952)
(Vapor Pressure of Phthalate Esters)
- [70] siehe: [3a] und [11]

Aufbringung einer dünnen Schicht

- [71] I. Halász und E.E. Wegner: Z. anal. Chem. 181,
382 (1960)
- [72] E. Heine: Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. (1963)
- [73] I. Halász and C. Horváth: Nature 197, 71 (1963)
- [74] C. Horváth: Dissertation, Univ. Frankfurt a. M.
(1963), S. 48
- [75] I. Halász and C. Horváth: Anal. Chem. 36, 1178
(1964)
- [76] K.D. Grooß: Diplomarbeit, Univ. Frankfurt a. M.
(1964)

Adsorption

- [77] S.J. Gregg: The Surface Chemistry of Solids, 1951
Chapman and Hall Ltd., London
- [77a] ibid.: Seite 225
- [78] J.H. de Boer: The Dynamical Character of Adsorption
1953, At the Clarendon Press, Oxford
- [79] A.W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 1960
Intersc. Publ., London
- [80] D.M. Young and A.D. Corwell: Physical Adsorption of
Gases, 1962, Butterworths, London
- [80a] ibid.: p. 59
- [80b] ibid.: p. 159
- [80c] ibid.: p. 306

- [81] St. Brunauer: The Adsorption of Gases and Vapours, 1945, Princeton University Press
- [82] S.S. Roginski: Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen (Übersetzung), 1958, Akademie-Verlag, Berlin
- [83] siehe [4]: S. 376 und 435
- [84] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller: J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- [84a] P.H. Emmett and DeWitt (errata): Industr. Engng. Chem. (anal.) 13, 28 (1941)
- [85] R.A. Beebe and D.M. Young: J. physic. Chem. 58, 93 (1954)
- [86] A. Clauss, H.-P. Boehm und U. Hofmann: Z. anorg. allg. Chemie, 290, 35 (1957)
- [87] D.H. Bangham and S. Mosallam: Proc. Roy. Soc. 166A, 558 (1938)
- [88] S.J. Gregg: J. Chem. Soc. 696 (1942)
- [89] N.N. Avgul, A.A. Isirikyan, A.V. Kiselev, I.A. Lygina and D.P. Poshkus: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1334 (1957)
- [90] N.N. Avgul and A.V. Kiselev: Proc. Akad. Sci. USSR 63 (1957)
- [91] N.N. Avgul, A.V. Kiselev, I.A. Lygina and D.P. Poshkus: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1155 (1959)
- [92] E.M. Breshchenko: Chemistry and Technology of Fuels and Oil, No 9, September 1957 (Translation), p. 32
- [93] R.M. Barrer: Proc. Roy. Soc. (London) A 161, 476 (1937)
- [94] A. Müller: Proc. Roy. Soc. A 154, 624 (1936)
- [95] E.A. Mason and J.T. Vanderslece: J. Chem. Phys. 28, 432 (1958)
- [96] W.K. Lewis et al.: Industr. Engng. Chem. 42, 1362 (1950)
- [97] I. Halász und G. Schay: Acta Chim Hung. 14, 315 (1958)

- [98] I. Langmuir: J. Amer. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- [99] W.D. Harkins and G. Jura: J. Chem Phys. 11, 430
(1943)
- [100] R.H. Fowler: Proc. Camb. phil. Soc. 32, 144 (1936)
- [101] M. Volmer: Z. phys. Chem. 115, 253 (1925)
- [102] I. Langmuir: Colloid Symp. Monogr. 3, 72 (1925)
- [103] E. Heine: Diplomarbeit, Univ. Frankfurt a. M.
(1960)
- [104] G. Sandstede und E. Robens: Chem. Ing. Technik
32, 413 (1960)
- [105] B. Kassner: Staub 22, 123 (1962)
- [106] Th. Gast: Dechema-Monographien 38, 1 (1960)1
Staub 20, 266 (1960)
- [107] A.S. Michaels: Ind. Eng. Chem. 44, 1922 (1952)
- [108] B. Böhlen und A. Guyer: Helvetica Chim. Acta
XLII, 2679 (1959)

L e b e n s l a u f

Am 18. Februar 1929 wurde ich in Berlin geboren. Meine Eltern, Theodor und Elisabeth Kabaker, betrieben in Berlin eine Holzhandlung.

Schulbildung: Vier Jahre Volksschule, sechs Jahre Oberschule mit Reifeprüfung 1947 als Abschluß.

Unmittelbar nach dem Abitur begann ich mit dem Physikstudium an der Humboldt-Universität in Berlin. - Von 1953 bis 1956 war ich im Entwicklungslaboratorium der Firma HARTMANN u. BRAUN AG, Frankfurt a. M., tätig. - Der Abschluß des Studiums erfolgte an der Universität Frankfurt a. M. : Diplomarbeit bei Prof. OTTO SCHÄFER, Institut für Angewandte Physik; die Diplomprüfung legte ich 1958 ab.

Von 1958 bis 1961 war ich als wissenschaftlicher Berater für die Firma DIEHL und CO, München, tätig. Von 1961 bis 1962 arbeitete ich in Göttingen bei der Max-Planck-Gesellschaft, Forschungsstelle für Spektroskopie (Dir.: Prof. Dr. H. SCHÜLER).

Seit dieser Zeit bin ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M. bei Prof. Dr. I. HALASZ.

Von Herrn Prof. Dr. I. HALÁSZ ging die Anregung für die vorliegende Arbeit aus. Sie wurde an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt a. Main, im Institut für Physikalische Chemie ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Halász, danke ich verbindlichst für die Themenstellung und für sein stets förderndes Interesse an der Arbeit. Herrn Prof. H. HARTMANN, Direktor des Institutes, danke ich für die Zurverfügungstellung von Mitteln und Arbeitsplatz. - Die Anschaffung des Elektrometerverstärkers ermöglichte die ADAM-OPEL-STIFTUNG, der dafür gedankt sei. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gebührt mein besonderer Dank: Durch die großzügige Zuwendung von Personal- und Sachmitteln hat sie entscheidend dazu beigetragen, daß diese Arbeit durchgeführt werden konnte, ohne experimentelle Untersuchungen beschränken zu müssen.

